

### ARCHIV

DER

# PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von



Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S. 1876.

## ARCHIV

DER

# PHARMACIE.

Dritte Reihe, VIII. Band. Der ganzen Folge CCVIII. Band.

Herausgegeben

vom

Directorium des deutschen Apothekervereins unter Redaction

E. Reichardt, BRAR NEW YORK BOTANICAL STANDEN. STANDEN.

RA682-Bd ,208

N 88 106

### ARCHIV DER PHARMACIE.



#### Die neuen Formeln der organischen Chemie.

Von E. Reichardt in Jena.

Die organische Chemie oder die mit diesem Namen bezeichnete übliche Abtheilung zeichnet sich durch den grossen Reichthum an erkannten Verbindungen aus, so dass sie schon längst die andere Abtheilung der anorganischen Chemie an Zahl der Combinationen überflügelt hat. In der einfachen Grundlage der Verkettung der Elemente zeigen sich bei den organischen Verbindungen nur wenige: C, H, O, N, jedoch sind namentlich in neuerer Zeit alle anderen Elemente mit in das Bereich gezogen worden, d. h. es gelang Vereinigungen derselben mit organischen Verbindungen herbeizuführen. welche auf völlig gleiche Weise zu erklären und aufzufassen sind. Da der Kohlenstoff in allen diesen organischen Verbindungen vorhanden ist, nannte man diese Abtheilung wohl auch Kohlenstoffchemie u. s. w., nach der jetzt eingeführten Anschauung ist der Kohlenstoff ein vierwerthiges Element und muss demnach dieser Werth oder diese Sättigungscapacität desselben bei allen Verbindungen zur Richtschnur dienen.

Von Wichtigkeit ist ferner die Unterscheidung der empyrischen und rationellen Formel, die erstere ist

Cas einfache Resultat der Analyse auf äquivalente Mengen
bezogen. Die Substanz gab bei der Elementaranalyse so und
soviel C, H, N und auf Aequivalente bezogen ergiebt dies

diese oder jene einfache Formel — die empyrische. Die
Frationelle Formel zu ergründen ist dagegen die weiter-

gehende, oft sehr weitführende Aufgabe der Wissenschaft, der wissenschaftlichen Forschung. Wie die Höhe der Formel einer Säure durch Bindung an bekannte Base ermittelt wird und umgekehrt, so können oft noch ganz andere Versuche rückwirkend auf die Schreibweise, die rationelle Formel, Einfluss üben.

In früheren Aufsätzen wurde erwiesen, warum wir jetzt die Aequivalentenzahl des Sauerstoffs verdoppelt  $\Theta=16$ , H=1 setzen, dass C vierwerthig sei in  $\mathbb{C}\Theta^2$ , in  $\mathbb{C}H^4$ , in  $\mathbb{C}S^2$ u. s. w., geht man daher auf die Kohlenwasserstoffverbindungen ein, so kann nur der einfach mit Wasserstoff gesättigte Kohlenstoff d. h.  $\mathbb{C}H^4=\mathbb{C}H^4$  Grubengas, Sumpfgas, Methylwasserstoff als Ausgangspunkt dienen und in der That beginnt jetzt jedes Lehrbuch der anorganischen Chemie mit Wasserstoff, der organischen Chemie mit  $\mathbb{C}H^4$ . Es ist von Wichtigkeit, diese einfache Grundlage auszusprechen und nun soweit wie möglich festzuhalten, d. h. organische Verbindungen auf diesen mit Wasserstoff gesättigten Kohlenstoff zurückzuführen.

Gewiss waren schon früher zahlreiche Versuche und Theorien begründet worden, z.B. die so einfache Demonstration der Alkohole als Basen, als Hydrate,

C<sup>4</sup> H<sup>5</sup>O + HO = Alkohol; — HO = Aether = C<sup>4</sup> H<sup>5</sup> O, — HO = Oel bildendes Gas = C<sup>4</sup> H<sup>4</sup> und so konnte jeder Alkohol auf den früher sog. einfach Kohlenwasserstoff CH zurückgeführt werden, wenn theilweise auch nur theoretisch. Durch Oxydation entstehen die Aldehyde und Säuren, Thatsachen, die natürlich feststehen, und nur jetzt nach dem Werthe der Elemente mit gedeutet werden müssen.

Die Reihe der Fettsäuren C<sup>n</sup> H<sup>n</sup> O<sup>4</sup> schliesst sich unmittelbar an die Alkohole an. Die Lehre der Substitution, welche von dem leicht ersetzbaren Wasserstoff ausging und dann immer weitere Ausdehnung erhielt, ist gleichfalls schon seit langer Zeit ausgesprochen worden. Endlich muss noch der von Gerhardt hauptsächlich verfolgten Theorie der Typen gedacht werden, welche alle Verbindungen auf Wasser oder Ammoniak zurückzuführen versuchte. Alle diese Ansichten brachten Licht in das Gebiet der organischen Chemie und

werden da und dort auch heute noch gebraucht, aber sie entbehren der einfachsten Grundlage des sog. Werthes vom Elemente.

Geht man jetzt von dem mit Wasserstoff gesättigten Kohlenstoff aus CH<sup>4</sup>, so gestaltet die Betrachtung oder die Folgerungen aus derselben die Formeln bald anders.

Die theoretisch hinzustellende Formel CH<sup>3</sup> ist demgemäss ungesättigt, sie ist im Stande noch 1 At. Hoder einer einwerthigen Substanz zu binden.

Die Formel CH<sup>2</sup> repräsentirt eine noch mehr ungesättigte Verbindung, sie hat 2 Werthe frei, CH sogar 3 u. s. w. Die Alkohole sind nach der jetzt üblichen Auffassung Verbindungen von Hydroxyl = OH mit dem einwerthigen Alkoholradical. OH ist gleichfalls einwerthig und, wie schon in früherer Besprechung angegeben, Hypothese, die für die Substitution bei Säure und Base, jedoch auch bei indifferenten Substanzen mannigfach verwerthet wird.

CH<sup>3</sup>—OH ist Methylalkohol d. h. die einwerthige Formel CH<sup>3</sup> ist vereint oder gesättigt durch das einwerthige Hydroxyl — OH, letzteres kann sowohl durch andere einwerthige Substanzen vertreten werden, jedoch auch unter Umständen nur der Wasserstoff desselben, wodurch eine weitere Mannigfaltigkeit in der Verbindungsweise entsteht.

CH<sup>3</sup> Cl, CH<sup>3</sup> Br sind nach bisheriger Benennung Methylchlorid, Methylbromid; 1 At. H ist, auf den gesättigten C bezogen, hier durch Cl, Br, J u. s. w. ersetzt.

Bekannt sind ferner CH<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>, CH<sup>2</sup>Br<sup>2</sup> = Methylenchlorid, bromid, CHCl<sup>3</sup> = Chloroform, CHBr<sup>3</sup>, CHJ<sup>3</sup>, Bromo-, Jódoform, endlich CCl<sup>4</sup>; die Vertretung des Wasserstoffs ist hier also vollständig und nennt man jetzt diese Verbindung Chlorkohlenstoff. In anderer Stellung geboten, tritt die Vertretung des Wasserstoffs und der Werth des Kohlenstoffs noch deutlicher hervor:

Das Hydroxyl des Alkohols kann als einwerthige Gruppe durch eine gleichwerthige vertreten werden oder auch nur der Wasserstoff desselben.

CH<sup>3</sup>-OH + H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> = CH<sup>3</sup>, H, SO<sup>4</sup> + H<sup>2</sup> O d. h. von der zweiwerthigen Schwefelsäure ist 1 At. Wasserstoff an das Hydroxyl des Methylalkohols getreten, hat Wasser gebildet und das Methyl ist dafür eingetreten, wodurch die Methylschwefelsäure entstand, welche nun noch 1 vertretbares Atom H von der Schwefelsäure enthielt.

Bei der Phosphorsäure kennt man alle 3 möglichen Verbindungen:  $H^3 PO^4 + CH^3(OH) = H^2 O + H^2, CH^3, PO^4 =$  Methylphosphorsäure.  $H^3 PO^4 + 2CH^3(OH) = 2H^2 O +$   $H, 2CH^3, PO^4 =$  Dimethylphosphorsäure  $H^3 PO^4 + 3CH^3(OH) = 3H^2 O + 3CH^3, PO^4 =$  Trimethylphosphorsäure, jedoch ist letztere Verbindung keine Säure mehr, da alle 3H der  $P^2 O^5$  gebunden sind und heisst daher Phosphorsäuremethyläther.

Im Aether ist der Wasserstoff des Hydroxyls vom Alkohol abermals durch das Alkohol-Radical vertreten.  $2(\text{CH}^3, \text{OH}) = (\text{CH}^3)^2 \text{O} + \text{H}^2 \text{O}$  d. h.  $\text{C}^2 \text{H}^6 \text{O} + \text{H}^2 \text{O}$  oder der 2 werthige Sauerstoff ist durch 2 Atome Methyl gebunden  $\text{CH}^3 - \text{O} - \text{CH}^3$ ; man kann dies ebenfalls sternförmig ausdrücken

 $C \underset{H}{\overset{\theta \text{ (cH3)}}{\overset{}_{\circ}}}$ 

wesshalb Chemiker bald die eine oder andere Ausdrucksweise gebrauchen, je nachdem sie ihm ein deutlicheres Bild des chemischen Vorganges zu bieten scheint. Die Aether erhalten jedoch die doppelte Formel des Alkohols—H<sup>2</sup> O.

Bei der Oxydation des Methylalkohols entsteht die Ameisensäure und als Zwischenproduct oder bei schwächer wirkenden Mitteln das Aldehyd-Methaldehyd.  $CH^3(\Theta H) + O = CH(\Theta H)$  oder  $CH^2\Theta + H^2\Theta$ ; die erstere Formel ist eine ungesättigte, C nur mit 1 At. H und dem 1 werthigen  $Hydroxyl = \Theta H$  vereint; rasch tritt jedoch noch 1 At. des

2 werthigen O ein und bildet Ameisensäure = CH2 O2 oder CHO(OH) =

CCOH,

drückt man die Entstehung der Säure direct aus dem Alkohole aus, so erhält man  $CH^3(OH) + O^2 = CH^2O^2 + H^2O$ . Carboxyl. Die Ameisensäure ist die erste Alkoholsäure, mit niedrigstem Kohlenstoffgehalte, sie giebt auch zuerst Anlass zur Entwickelung einer anderen Theorie über die Constitution der organischen Säuren. Dieselben verhalten sich so, als wenn in ihnen eine hypothetische Verbindung von der Zusammensetzung COOH darin enthalten sei und diese hat man Carboxyl genannt. Carboxyl ist wiederum 1 werthig und enthält demnach noch Hydroxyl, die eigentliche Formel

ist -CO (OH) oder  $C \leftarrow O$ . In der Ameisensäure ist der

freie Werth durch H gesättigt = HCO (OH). Wird der Wasserstoff im Carboxyl vertreten durch Metall oder ähnliche Radicale, so entstehen die Salze und die Anzahl der vorhandenen Atome Carboxyl bedingen die Basicität, eine ein-, zwei-, dreibasische Säure setzt 1, 2, 3 Atome Carboxyl voraus. Dagegen können durch Vertretung des H ausserhalb des Carboxyls, desjenigen, welcher direct am Kohlenstoff gebunden ist, eine Reihe anderer, zusammengesetzterer Verbindungen entstehen, wie sehr bald gezeigt werden wird, die anderen Alkoholsäuren; die Basicität wird dadurch gar nicht geändert.

In der Oxalsäure z. B. sind 2 Atome Carboxyl mit einander vereint CO(OH)-CO(OH) oder COOH, sie ist daher eine 2 basische Säure u. s. w. -COOH

Ameisensaure Salze haben demnach folgende Constitution: HCOONa; HCOOK; HCOO Ca u. s. w., d. h. in der Formel ist stets der Wasserstoff des Hydroxyls durch das Metall ersetzt; HCOO (CH3) = Ameisensäuremethyläther.

Aber auch das Hydroxyl selbst kann ersetzt werden z.B. durch Cl, wodurch meist leicht zersetzbare Verbindungen entstehen, oder auch durch H<sup>2</sup>N-Amid, welches bei der Dreiwerthigkeit des Stickstoffes wiederum eine einwerthige Verbindung repräsentirt, demnach HCOH<sup>2</sup>N = Formamid. Diese letztere Verbindung lässt jedoch auch die Erklärung vom Nausgehend zu, man erhält dann:

Man sieht, dass nunmehr wiederum eine ganze Reihe Substitutionen für H möglich sind auch innerhalb der mit dem N verbundenen Substanzen, aber die Wasserstoffatome des Ammoniaks können auch durch 2 werthige Elemente vertreten werden, wobei noch 1 Atom H verbleibt oder durch 3 werthige die ersteren Körner nennt man Imide N H

thige; die ersteren Körper nennt man Imide N H CO,
Methylenimid. Carbimid.

die letzteren Nitrile und hierher kann namentlich die Blausäure gezählt werden, als

Blausäure, Isocyansäure. Werden dagegen die Wasserstoffatome des Ammoniaks durch einwerthige Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht, so behalten die Verbindungen basischen Character und heissen Amine.

Die Cyanverbindungen reihen sich so den Methylverbindungen an = N=CH; der Stickstoff ist durch die 3 werthige Verbindung CH vollständig gesättigt, der H kann ersetzt werden durch einwerthige Elemente oder Radicale, wodurch die Cyanmetalle entstehen. NCK, NCH<sup>4</sup>N, die Verbindung NC oder CN ist einwerthig, gleich Cl, Br u. s. w.

In dem Ferrocyanverbindungen ist das 4 wertlige Ferrocyan enthalten Fe(CN)6, man kann annehmen, dass hier 2 werthiges Eisen vorhanden sei, wodurch 4 Werthe vom Cyan noch frei bleiben; in dem Ferricyan wäre dagegen 3 werthiges Eisen = Fe (CN)6 ganz gleiche Formel, wobei aber nur 3 Werthe frei bleiben; ganz wie Oxydul und Oxyd vom Eisen, wird die 3 Werthigkeit des Eisens durch Einwirkung von Chlor erlangt.

Mit Fleiss wurde den Methylverbindungen etwas mehr Aufmerksamkeit zugewendet, weil sich diesem Schema alle anderen Alkohole anpassen und man nur auf dies erste Beispiel zurückzuweisen braucht.

Schon bei der Erwähnung des hypothetischen Carboxyls wurde genau unterschieden der Wasserstoff des Hydroxyls und derjenige unmittelbar am Kohlenstoff gebundene, ersterer wird bei der Salzbildung durch Metall oder basische Radicale ersetzt, letzterer hat auf die Beschaffenheit der Säure gar keinen Einfluss, sondern kann ganz für sich wieder durch einwerthige Radicale vertreten werden. Demnach HCO(OH); bei der Oxalsäure ist dieser H nochmals durch Carboxyl vertreten CO(OH) - CO(OH), wodurch dieselbe dann zweibasisch wird.

Bei den Alkoholen mit mehreren Atomen Kohlenstoff wird endlich der an dem Kohlenstoff direct haftende Wasserstoff wieder durch CH3 vertreten, z. B.

CH<sup>3</sup>(OH) = Methylalkohol, CH<sup>3</sup>-CH<sup>2</sup>-OH = Aethylalkohol. Es existiren ferner CH3-CH3 = Aethylwasserstoff, Dimethyl. CH2=CH2 = Aethylen, ölbildendes Gas, CH=CH oder  $\mathbb{G}^2$   $\mathbb{H}^2$  = Acetylen.

Der Aethylalkohol oder gewöhnliche Alkohol = C2 H6 Q ist also der Theorie nach zusammengesetzt CH3-CH2-OH; wird nun wiederum 1 At. H in der schliessenden Verbindung durch CH3 ersetzt, so entsteht ein Alkohol mit 3 At. C u. s. f, man kann daher nach der Zahl der Kohlenstoffatome sämmtliche Alkohole classificiren. Behalten wir die gebräuchlichen Bezeichnungen bei, so sind bekannt:

Methylalkohol CH<sup>3</sup>(OH).

Aethylalkohol CH3-CH2(OH).

Propylalkohol CH3-CH2-CH2-(OH).

Butylalkohol CH3-CH2-CH2-CH2-(OH).

Amylalkohol CH3-CH2-CH2-CH2-CH2-(OH).

Jeder Alkohol steigt um CH<sup>2</sup>, bei welchem ein At. Wasserstoff durch CH<sup>3</sup> ersetzt ist, während der 4. Werth die Kette mit den nächstliegenden Verbindungen schliesst.

Wie nun Aether, Aldehyd, Säure, Aethersalze bei dem Methylalkohol aus dem Alkohol entstanden oder von CH<sup>4</sup> abgeleitet wurden, so auch bei den anderen Alkoholen. Aber eine vielfältigere Ersetzung ist natürlich bei jedem zusammengesetzteren Alkohole möglich, da immer mehr und mehr Kohlenwasserstoffreste eintreten, deren Wasserstoff wiederum vertretbar ist.

z. B. sind bekannt Aethylchlorid =  $\mathbb{C}^2 \, \mathrm{H}^5 \, \mathrm{Cl}$  oder  $\mathrm{CH}^3 - \mathrm{CH}^2 \, \mathrm{Cl}$ , aber auch Aethylchlorid =  $\mathrm{C}^2 \, \mathrm{H}^4 \, \mathrm{Cl}^2$  oder  $\mathrm{CH}^2 \, \mathrm{Cl} - \mathrm{CH}^2 \, \mathrm{Cl}$ , das sog. holländische Oel; es existirt ferner das Aethylidenchlorid =  $\mathrm{CH}^3 - \mathrm{CHCl}^2$  und es ist vollständig gelungen, durch das verschiedene Verhalten der Stoffe Anhalt für die verschiedene Constitution zu gewinnen. Die Substitution geht soweit, dass im sog anderthalb Chlorkohlenstoff oder Perchloräther sämmtlicher Wasserstoff, analog wie  $\mathrm{CCl}^4$ , ersetzt ist =  $\mathrm{CCl}^3 - \mathrm{CCl}^3 = \mathrm{C}^2 \, \mathrm{Cl}^6$ .

Nach der gleichen Auffassung haben die Alkoholsäuren folgende Constitution:

Ameisensäure = HCO(OH).

Essigsäure =  $CH^3$ -CO(OH).

Propionsäure =  $CH^3-CH^2-CO(OH)$ .

Buttersäure =  $CH^3-CH^2-CH^2-CO(OH)$ .

Baldriansäure =  $CH^3$ - $CH^2$ - $CH^2$ - $CH^2$ -CO(OH).

Demnach völlig die Alkoholformeln, nur sind in einem CH<sup>3</sup> Sauerstoff und Hydroxyl eingetreten als sog. Carboxyl.

Bei dem Propylalkohol tritt zuerst die Möglichkeit heran, dass das Hydroxyl auch ein Atom H der mittleren Gruppe vertrete, d. h. gewöhnlicher Propylalkohol = CH<sup>3</sup>-  $CH^2-CH^2(OH)$ , Isopropylalkohol =  $CH^3-CH(OH)-CH^3$ , beide sind bekannt, der erstere hat einen Siedepunkt von 98°, der 2. von 84°. Beide geben Aldehyde, der normale Propylalkohol das Aldehyd CH3-CH2-CHO, Isopropylalkokol dagegen, CH3-CO-CH3 = Aceton, aus ersterem entsteht dann die oben erwähnte Propionsäure, das Aceton geht aber bei weiterer Oxydation in Kohlensäure und Essigsäure über und dieses Verhalten unterscheidet beide Alkohole.

Bei dem Butylalkohol sind natürlich noch weit mehr isomere Verbindungen möglich, es mögen nur die bekannten folgen:

1) Normaler Butylalkohol = 
$$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2$$
 (OH)  
2) secundärer , =  $CH^3-CH^2-CH$  (OH)- $CH^3$ 

3) Isobutylalkohol = 
$$CH \stackrel{CH^3}{\stackrel{CH^3}{\stackrel{CH^3}{=}}}$$
  
=  $C(OH) \stackrel{CH^3}{\stackrel{CH^3}{\stackrel{CH^3}{=}}}$ 

Die Siedepunkte sind bei  $1 = 116^{\circ}$ , bei  $2 = 99^{\circ}$ , bei  $3 = 107^{\circ}$ , bei 4 = 82°. An Alkoholsäuren kennt man die Buttersäure = CH3-CH2-CH2-CO (OH) und die Isobuttersäure  $CH^3-CH \stackrel{CH^3}{\sim} CO(OH).$ 

Bei dem Amylalkohol steigt die Möglichkeit der isomeren Verbindungen noch weit mehr und so lässt sich eine Mannigfaltigkeit derselben erwarten, je mehr C-Atome in dem Alkohol oder der Säure vorhanden sind. In der That richten sich sehr viele Versuche der Chemiker auf die Darstellung derartiger isomerer Alkohole oder deren anderweitigen Verbindungen. Dieses Studium mag in den Lehrbüchern der organischen Chemie vorgenommen werden.

Allein die Vertretung von H in den Alkoholen kann auch durch mehrere Atome Hydroxyl geschehen und diese Verbindungen heissen im Allgemeinen Glycole z. B. Aethylglycol = CH<sup>2</sup>(OH)-CH<sup>2</sup>(OH), hier ist also in dem CH<sup>3</sup> des Aethylalkohols nochmals (OH) eingetreten. CH3-CH2(OH) - Aethylalkohol. Aethylglycol enthält gleichsam 2 Atome

Alkohole und in der That ist das Verhalten der Glycole ähnlich den Alkoholen.

Acthylglycol siedet bei 197°, die demselben entsprechende Säure ist die Glycolsäure = CH²(OH) - CO(OH), das noch vorhandene Hydroxyl am Kohlenwasserstoff kann auch durch H²N ersetzt werden, wodurch CH²(H²N) - CO(OH) entsteht = Amidoglycolsäure oder Glycocoll, welches gewöhnlich aus dem Leim — Leimsüss — dargestellt wird. Diese Glycole existiren natürlich auch bei dem Propylalkohol und je zusammengesetzter der Alkohol, um so mehr sind auch Glycole möglich.

Man kennt Propylglycol und Isopropylglycol und die daraus entstehenden Säuren sind:

Propylglycol =  $\mathbb{C}H^2(\Theta H) - \mathbb{C}H^2 - \mathbb{C}H^2(\Theta H)$ , giebt Propylglycolsäure oder Fleischmilchsäure =  $\mathbb{C}H^2(\Theta H) - \mathbb{C}H^2 - \mathbb{C}\Theta(\Theta H)$ .

Isopropylglycol =  $\text{CH}^3-\text{CH}(\Theta H)-\text{CH}^2(\Theta H)$ , Isopropylglycolsäure giebt gewöhnliche Milchsäure =  $\text{CH}^3-\text{CH}(\Theta H)-\text{CO}(\Theta H)$ .

Durch Oxydation der Fleischmilchsäure entsteht dann die Malonsäure =  $\mathbb{CO}(\Theta H) - \mathbb{CH}^2 - \mathbb{CO}(\Theta H)$ , demnach eine 2 basische Säure; durch Oxydation der gewöhnlichen Milchsäure wird dagegen die Brenztraubensäure erhalten  $\mathbb{CH}^3 - \mathbb{CO} - \mathbb{CO}(\Theta H)$ .

Endlich ist aber auch die Verbindung bekannt, welche in jedem Kohlenwasserstoff des Propylalkohols oder des diesem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes — dem Propan — CH<sup>3</sup>-CH<sup>2</sup>-CH<sup>3</sup> — Hydroxyl enthält, also CH<sup>2</sup>(OH)—CH(OH)—CH<sup>2</sup>-OH und das ist das Glycerin.

Geht man von dem 4 At. C enthaltenden Butylalkohol aus, so erhält man auch 2 borische Bauren und zwar sind die beiden möglichen bekannt:

$$\begin{array}{l} \operatorname{Butylalkohol} = \operatorname{CH^3-CH^2-CH^2-CH^2}(\operatorname{OH}). \\ \operatorname{Bernsteins\"{a}ure} = \operatorname{CO}(\operatorname{OH}) - \operatorname{CH^2-CH^2-CO}(\operatorname{OH}) \text{ und} \\ \operatorname{Isobernsteins\"{a}ure} = \operatorname{CH} \xrightarrow{\operatorname{CO}}(\operatorname{OH}). \end{array}$$

Aus der Bernsteinsäure leiten sich aber noch einige nahestehende Säuren ab:

Bernsteinsäure =  $CO(OH) - CH^2 - CH^2 - CO(OH) = C^4 H^6 O^4$ .

Aepfelsäure =  $\mathbb{C}\Theta$  ( $\mathbb{O}H$ ) –  $\mathbb{C}H$  ( $\mathbb{O}H$ ) –  $\mathbb{C}H^2$  –  $\mathbb{C}\mathbb{O}$  ( $\mathbb{O}H$ ) =  $\mathbb{C}^4$  H $^6$   $\mathbb{O}^5$ .

Weinsäure =  $\mathbb{C}\Theta(\Theta H) - \mathbb{C}H(\Theta H) - \mathbb{C}H(\Theta H) - \mathbb{C}\Theta(\Theta H) = \mathbb{C}^4 H^6 \Theta^6$ .

Es soll hier keineswegs die Aufgabe verfolgt werden, ein Lehrbuch der organischen Chemie zu zeichnen, sondern Andeutungen gegeben werden, wie nach früherer Auffassung oft sehr fern stehende Körper sich jetzt leicht an einander reihen und selbstverständlich gründen sich alle diese Aufzählungen auf bestimmte Beweise.

Die bis jetzt und theilweise lückenhaft vorgeführten Alkohole sind nur wenige Körper, alle auf den gesättigten Kohlenwasserstoff CH<sup>4</sup> rückführbar; die vielen Versuche, zusammengesetztere Stoffe auf gleiche Weise zu entziffern, sind grossentheils gescheitert, d. h. es fehlt noch mancher Beweis oder Versuch, welche schliesslich doch die Aufklärung bringen müssen. — Die bekannten Gruppen der Kohlehydrate, der Eiweisskörper, so wichtig für den pflanzlichen und thierischen Organismus, lassen sich noch nicht einfach aufklären und so mit den Harzen, den ätherischen Oelen, obgleich auch bei Körpern aus diesen Gruppen die Ableitung gelang.

Ein weites, unabsehbares Feld wissenschaftlicher und practischer Forschung liegt hier noch vor und erklärt dies vollständig, warum so viele Hände sich befleissigen, es zu bebauen.

Für den unbefangenen Beobachter wirft sich allerdings die Frage auf, war es nothwendig, dass man in Folge der neuen Anschauungsweise sofort Hand an die einmal eingebürgerten Ansichten legte, so, dass ein noch vor wenigen Jahren wissenschaftlich ausgebildeter Chemiker nur mit Mühe oder überhaupt nicht folgen kann? Damit ist zunächst nichts erwiesen, dass die jüngeren Glieder, nach neuer Schule gebildet, dafür schwärmen und den alten Zopf verurtheilen.

Die Wissenschaft schreitet ununterbrochen vor, ist aber und bleibt die Dienerin der Anforderungen des Lebens und ist keineswegs nur für eine bestimmte Jahresfolge zu formen. Im Gegentheil ist eine der wichtigsten Aufgaben, die Errungenschaften in leicht fasslicher Weise zu verbreiten und treten solche Neuerungen zu lebhaft und zu massenhaft heran, so würde vielmehr angezeigt sein, eine Theilung des grossen Materials zu versuchen, um so den allmählichen Uebergang zu vermitteln. Wer das Theoretische mehr studiren will, mag diese Abtheilung wählen, während die Ordnung der Haupteintheilungen immerhin nach bisheriger Weise gehalten werden könnte, natürlich mit den nothwendigen Ergänzungen, welche überall unabweisbar sich zeigen. Ich will versuchen, mich deutlicher auszudrücken und Beispiele geben. Nehme ich das seiner Zeit mit berühmteste Lehrbuch der organischen Chemie von Regnault zur Hand, welches in Frankreich und Deutschland grösste Verbreitung hatte, so widmet dasselbe die sehr ausführliche Einleitung (132 S.) der Untersuchung organischer Körper und der Theorie über Zusammensetzung derselben, sodann folgen als erste Gruppe die Kohlehydrate, welche sehr ausführlich und lehrreich besprochen werden.

Nach dieser, gegen 70 S. (Ausgabe von Boedeker 1851) umfassenden Besprechung kommen die Zersetzungsproducte der Kohlenhydrate, sodann die alkoholische Gährung, welche naturgemäss die Alkohole einleitet. Nicht weniger als 122 Seiten sind den verschiedenen Alkoholen gewidmet und finden sich hier wiederum sehr einsichtsvoll die Theorien durch tabellarische Ueberblicke erläutert. Dann kommen wichtigste Pflanzensäuren, organische Basen, ätherische Oele, unter denen die Benzoylreihe die hier sich einreihenden Körper bringt. Niemand wird dem Werke von Regnault den Vorwurf machen können, dass in irgend einer Weise die theoretische Auffassung vernachlässigt sei.

Oder ich vergleiche das zur selben Zeit erschienene Werk über organische Chemie von Schlossberger, Liebig gewidmet. Auch hier geht als Einleitung eine sehr ausführliche Besprechung der Theorien voraus, ferner über Gährung, Verwesung, trockne Destillation u. s. w. und nun folgen gruppenweise Kohlehydrate, Pectinkörper, leimgebende Stoffe, Fette, Alkohole und überall ist der theoretischen Betrachtungsweise völlig genügend Raum gegeben. Man sieht, die entscheidende Stellung wurde dem Materiale gegeben, nicht der Theorie. Beide Werke sind keineswegs technisch-chemische, bei denen dann selbstverständlich die beabsichtigte Wahl entscheidet.

Dass so grosse Lehrbücher, Sammelwerke, wie von Gmelin mit dem niedrigsten Kohlenstoffgehalte beginnnen und so nach dem Steigen desselben eine übersichtliche Eintheilung versucht wird, ist wohl leicht erklärlich.

Nimmt man jedoch eine neue organische Chemie zur Hand, z. B. das vortreffliche kleine Werk von Pinner, dem ich grossentheils bei obiger Auseinandersetzung gefolgt bin, so beginnt dasselbe mit dem Sumpfgase, d. h. dem gesättigten Kohlenwasserstoffe und nun folgen die Substitutionen oder anzureihenden Verbindungen, wobei die Hauptsache der Erklärung der Constitution gewidmet ist, kaum oder ganz kurz wird Darstellung und Eigenschaft besprochen.

Sucht man nun hier oder in Limprecht's Chemie nach den Kohlehydraten, Alkaloïden, ätherischen Oelen, so findet man diese so wichtigen Stoffe ganz kurz erwähnt, und ebenso sind die Collegia demgemäss umgestaltet worden. Hier sollte Theilung des Materiales stattfinden und gleichzeitig müssten Werke über organische Chemie geboten werden, welche wie früher, das practisch Brauchbare voranstellten und die Theorien desshalb nicht vernachlässigten. Weil jetzt andere Anschauungen in der Erklärung der Constitution der Verbindungen Platz gegriffen haben, sind desshalb die noch nicht hereinpassenden Körper keineswegs weniger wichtig geworden.

Chemiker der älteren Schule wenden gewöhnlich ein, was durch diese Neuerungen überhaupt gewonnen werde? Dieser Einwurf ist zunächst nicht richtig, denn wenn selbst der Gewinn kein grosser wäre, forderte gewiss jede neue Theorie auf, sie zu prüfen und zu sehen, ob nicht neue und weiter-

gehende Studien dadurch angeregt werden könnten. Selbst eine unrichtige Anschauung würde, von dieser Seite ausgehend, immer Werth behalten, bis ihre Tragweite erschöpfend erörtert oder beseitigt worden ist.

Hier handelt es sich aber um etwas weit Wichtigeres! Der sog. Werth der Elemente ist keine Theorie, sondern eine längst erwiesene, aber nicht so ausgebeutete und angewendete Thatsache. Was bedeutet Aequivalent Anderes, als den gleichen Werth besitzend, d. h. chemischen Werth, da die Mengenverhältnisse der einzelnen Elemente, in denen sie sich gegenseitig verbinden, d. h. die Aequivalentenzahlen, sehr verschiedene Grösse besitzen.

Man legte früher schon auf Neutralität, Basicität, Acidität, Substitution und dergl. gebührenden Werth, gewiss ist es aber als ganz bestimmter und wichtiger Fortschritt zu bezeichnen, wenn man jetzt den Werth der Elemente genauer zu begrenzen sucht und bei jeder Verbindung denselben aufsucht, zur Erklärung benutzt und verlangt.

Betrachtet man die Theorien, wie sie gerade im Gebiete der organischen Chemie von jeher zahlreich auftraten, so entspricht fast jede einem anerkennenswerthen Førtschritte. Liebig's und Dumas' Theorie der zusammengesetzten Radicale, Berzelius Auffassung der Cyanverbindungen als Doppelsalze besonderer Art. Jetzt wird das Cyan in der Methylgruppe vorgeführt, als Nitril des Grubengases, und die schon längst bekannten Zersetzungen der Cyanide in Ameisensäure, Oxalsäure, Ammoniak u. s. w. z. B. namentlich bei der Blausäure, deuteten ebenso lange auf diesen Zusammenhang hin. Damit wird der früheren Auffassung von Liebig, Cyan als Radical gleich dem Chlor u. s. w. meines Erachtens durchaus nicht Abbruch gethan; für das Auftreten des Cyans in den einfacheren Verbindungen ist diese Anschauung die brauchbarste. Falsch ist es und als Uebertreibung zu bezeichnen, wenn ein Anhänger der jetzigen Betrachtungsweise lächelnd auf die frühere Ansicht von Liebig oder Berzelius hinzeigt und sie nur als früheren Irrthum erwähnt. Der lernbegierige Schüler wird gewiss oft nebenbei das ihm bekannte Verhalten des Chlors mit demjenigen des Cyans vergleichen, um so dem Gedächtnisse zu Hülfe zu kommen und Erleichterung im Vergleiche suchen. Die Theorie hat nicht nur die Aufgabe, Erklärung für den Verlauf der chemischen Action, wie für die Zusammensetzung der Producte zu suchen, sondern möglichst einfache, dem Gedächtniss zu Hülfe kommende Vergleiche zu schaffen.

Indem man früher die Alkohole als die Oxydhydrate des Aetherradicales verglich, folgte man der besonders von Berzelius völlig richtig gestellten Aufgabe, die organischen Verbindungen mit denjenigen der anorganischen Chemie zu vergleichen und möglichst Einheit in der Betrachtungsweise herbeizuführen. Wie schon Eingangs dieser Besprechung angegeben wurde, gelangte das damals für die Alkohole ausgesprochene Schema auch zu gewissen gemeinschaftlichen Grundlagen:

 $C^n H^{n+1} O + HO = Alkohol.$  $C^n H^{n+1} O = Aether.$ Cn Hn = Kohlenwasserstoff von der Formel CH.  $C^n H^{n-1} O + HO = Aldehyd.$  $C^{n}H^{n-1}O^{3}+HO=S$ äure, u. s. w.

Dieses Schema war gleich für alle gewöhnlichen Alkohole, führte zu der Reihe der Fettsäuren und ergab, nach damaligen Atomzahlen, gleichatomige Kohlenwasserstoffe, welche namentlich in dem ölbildenden Gase den wichtigsten Vertreter hatten. Die jetzige Erklärungsweise führt alle Alkohole auf den gesättigten Kohlenwasserstoff zurück = CH4 und es ist wohl keine Frage, dass diese Auffassung die einfachste Grundlage bietet, welche nunmehr auf eine grosse Anzahl von Verbindungen übertragen werden kann. Diese Auffassung ist aber zugleich auch eine anregende für weitere Forschungen und darin liegt ein sehr bedeutsames Moment für das wissenschaftliche Interesse.

Man hat irgend eine organische Verbindung; nach der Feststellung der empyrischen Formel ist es Aufgabe, die Constitution z. B. auf die Alkohole zurückzuführen, zu untersuchen, wie ihre Zusammensetzung auf die oft genannte einheitliche

Grundlage bezogen werden kann; ist es eine schon bekannte empyrische Formel, so tritt die Anforderung heran, die Identität mit dem schon bekannten Körper zu beweisen oder die Isomerie zu verfolgen, um nicht allein die unterscheidenden physicalischen Merkmale festzustellen, oder die unterscheidenden Reactionen, sondern vor Allem die verschiedene innere Constitution zu ergründen, wie bei den isomeren Alkoholen oder Alkoholsäuren oben gezeigt wurde. Sehr häufig ist man durch diese, durch die jetzt gegebene Einsicht in die weitere Mischung veranlasste, Prüfung zu der gewünschten Erklärung gelangt, in anderen Fällen ist man unausgesetzt beschäftigt, die Aufklärung noch zu suchen.

Umgekehrt liegt in unendlich mannigfaltiger Gestalt Veranlassung vor, gemäss dieser Betrachtungsweise zu versuchen, ob diese oder jene Combination künstlich darstellbar sei, ob die Vereinigung der speculativ in Berührung gebrachten Stoffe so oder so vor sich gehe, oder andere Spaltungen eintreten, andere Uebergänge oder Vertretungen sich zeigen.

Diese zweifache Anregung zu wissenschaftlicher Forschung ist eine sehr anerkennenswerthe Errungenschaft, sie ist zwar nicht neu und lag bei der Ordnung der früher gebräuchlichen Gruppen auch vor; man versuchte auch früher, den Zusammenhang der so zahlreich erkannten organischen Verbindungen zu erforschen, aber die speculative Aufgabe ist durch diese neue Betrachtungsweise wesentlich gefördert und theilweise erst möglich geworden.

Der 3 werthige Stickstoff und 4 werthige Kohlenstoff erklären die Constitution des Cyans CN- oder gesättigt in CNH in CNK u. s. w., das Cyan führt zu anderweitigen Verbindungen, welche nunmehr wiederum auf gleicher Grundlage erklärt werden müssen. Es braucht nur auf die Errungenschaften der Neuzeit hingewiesen zu werden, namentlich auf die Alkohole, die Benzolreihe, die Anilinfarben, um zu zeigen, wie wichtige Entdeckungen mit Hülfe dieser Lehren gemacht worden sind. Aber diese Fortschritte müssen auch nothwendig zu einer Trennung des Studiums führen; so wichtig diese Ansichten sind und gewiss sind dieselben hier nirgends unter-

schätzt worden, so wenig ändern dieselben die Anforderungen an jeden Chemiker, zuerst eine tüchtige practische Ausbildung sich zu schaffen. Die Naturwissenschaften und vor Allem die Chemie haben das Angenehme, die wissenschaftliche Forschung mit der practischen Anwendung und Thätigkeit zu verknüpfen. So werthvoll es ist, möglichst viele Gelehrte zu bilden, so verlangt dennoch die Praxis im Leben mehr, und ein guter Theoretiker, grosser Gelehrter, ist oft ein unpractischer Mensch, wenig geeignet für das tägliche Leben. Der so vielfach erhobene Vorwurf für die jüngste Schule der Chemie, viel zu viel auf Theorie zu geben, ist gewiss nicht unbegründet. Man braucht eben nur ein Lehrbuch der Chemie zur Hand zu nehmen und die Schwenkung nach dieser Seite hin steht auf jeder Seite deutlich zu lesen; die Lehrbücher bilden aber die Grundlage für das Studium. Doch mögen die practischen Folgerungen hier nicht weiter erwogen werden, das massenhaft aufgehäufte Material, was täglich sich mehrt, zwingt schon selbst bald zur Scheidung und wird hoffentlich recht bald eine Annäherung des einen Theils an die früher mehr practische Anschauung bewirken.

Um einen Einblick in die neuen Formeln der organischen Chemie zu gewähren, wurde, wie nicht anders möglich, zuerst die Alkoholgruppe gewählt und bei einigen Beispielen die Art der Gruppirung vor Augen gestellt, das nähere Studium bietet jedes neuere Lehrbuch der Chemie. Erwähnt wurde ferner, dass eine sehr grosse Zahl von Verbindungen, wie z. B. die Kohlehydrate sich keineswegs auf die einfache Kohlenwasserstoffverbindung CH4 bis jetzt zurückführen lassen. Es würde ein zu unvollständiges Bild der organischen Chemie bieten, wenn nicht die Benzolgruppe oder die sog. aromatische Reihe wenigstens noch erwähnt würde.

Eine nicht minder grosse Zahl von organischen Verbindungen entsteht aus Benzol = C6H6 oder lässt sich darauf zurückführen. Ueber die Art der Bindung von Kohlenstoff und Wasserstoff im Benzol gehen die Ansichten noch aus einander und mag diese Besprechung einer späteren Abhandlung vorbehalten werden. Man nimmt jedoch an, dass jedes Atom

H mit je einem Atom Kohlenstoff verbunden sei und die Kohlenstoffatome wieder aneinander gekettet, so dass ein Ring entsteht, wenn man diese Art der Verkettung im Bilde wieder geben will. Natürlich gestattet die mehratomige Verbindung auch weit zahlreichere Ersetzungen durch andere Radicale. Im Ganzen ordnet sich das Material der organischen Verbindungen jetzt nach den 2 Grundtypen CH³ und C⁶H⁶, was sich hier nicht einreihen lässt, wird von den Theoretikern als gewissermassen unwesentlich oder milder, als uninteressant hingestellt, so wichtig diese Stoffe auch für das practische Leben sein können und daraus entwickelt sich immer wieder das Bedürfniss nach Theilung der Aufgabe, wie sie schon oben als nothwendig bezeichnet wurde.

#### Untersuchung von Geheimmitteln.

Von G. C. Wittstein.

#### I. Popp's Pulver gegen Magen-Gedärmkatarrhetc.

In der Holstein'schen Stadt Heide wohnt ein gewisser J. J. F. Popp, welcher bei seinem Vater die Colonialwaarenhandlung lernte und ein paar Jahre als Commis servirte. Es scheint ihm aber diese Beschäftigung nicht nutzenbringend genug gewesen zu sein, wesshalb er sich auf Anfertigung von Medicamenten etc. geworfen hat.

Unter diesen Medicamenten befindet sich ein Pulver gegen Magen-Gedärmekatarrh und damit verbundene Blutleere und andere Nebenkrankheiten. Um dasselbe an den Mann zu bringen, geht Popp jedoch nicht offen zu Werke, sondern erlässt in den Zeitungen eine anonyme Ausschreibung und verweist die Hülfe Suchenden zur Weiterbeförderung ihrer Anfragen unter der Bezeichnung H. 03575 an die Annoncen-Expedition von Haasenstein & Vogler in Hamburg. Nachdem letztere den Brief befordert hat, erhält der Verfasser von Popp ein gedrucktes Schreiben nebst einem auszufüllenden Formulare,

appellirt an das volle Vertrauen, da er sonst die Correspondenz abbrechen würde, und empfiehlt ein Pulver, welches bei der ganzen Cur 60 Mark, bei halber 30 Mark kostet, und gegen Nachnahme versendet wird. Beigelegt ist dem Schreiben noch ein Verzeichniss von angeblich glücklich Geheilten.

Ein mit den angegebenen Leiden Behafteter, der mit Popp in Correspondenz getreten war, wendete sich, um nicht gleich eine vielleicht ganz nutzlose Ausgabe machen zu müssen, zunächst schriftlich an drei solcher "Geheilten" mit der Bitte um eine kleine Probe des Popp'schen Arkanums. Von Adresse No. 1 kam der Brief zurück mit der postamtlichen Bemerkung, dass Adressat nicht aufzufinden sei. Von Adresse No. 2 und No. 3 lief gar keine Antwort ein. Also wahrscheinlich alle drei Zeugnisse fingirt.

Nun blieb nichts übrig, als einen tiefen Griff in den Geldbeutel zu thun, d. h. von Popp selbst das Mittel zu beziehen. Derselbe war ausnahmsweise so gnädig, sich auf eine Viertelcur einzulassen, also für 15 Mark seine Dienste zu leisten. Gemäss dem Tarife, dass die ganze, in 72 Pulvern bestehende Cur 60 M., und die halbe von 36 Pulvern 30 M. kostet, empfing Patient für 15 M. 18 Pulver nebst einer gedruckten "Gebrauchs-Anweisung", worin ein Langes und Breites über Wirkung, Verhalten, Diät zu lesen ist, und die den unwissenden Charlatan recht kennzeichnet. P. spielt am Schlusse derselben auch noch den Barmherzigen, indem er verspricht, dass notorisch Arme das Pulver gratis erhalten, wenn sie durch zwei beglaubigte Schriftstücke (von dem Ortsvorstande und von dem Ortsgeistlichen) die Zahlungsunfähigkeit zu documentiren im Stande sind.

Durch die Gefälligkeit des — Geprellten in den Besitz von acht Pulvern gelangt, bin ich in den Stand gesetzt worden, einem neuen Quacksalber die Larve vom Gesichte zu reissen, denn diese Pulver, schwarz von Farbe, schwer, geruchlos und anfangs auch geschmacklos, und so liederlich dispensirt, dass ihr Gewicht von 2,125 bis 3 g. variirt, sind durch Wasserstoff reducirtes Eisen, aber so stark Schwefeleisenhaltig, dass sie statt "mit Schwefeleisen verunreinigtes metallisches Eisen" eher die Bezeichnung

mit metallischem Eisen verunreinigtes Schwefeleisen

verdienen.

Damit sollen also die Eingangs genannten leiblichen Gebrechen geheilt werden! Jedes Pulver durchschnittlich zu  $2^{1}/_{2}$  g. angenommen, gelangen, da alle Morgen und Abend eines zu nehmen ist, täglich 5 g. in den Magen, unterliegen sofort der darin vorhandenen freien Säure und bilden eine fortwährende Quelle von Schwefelwasserstoff-Entwicklung, welches Gas dem Kranken nicht nur einen ununterbrochenen Geschmack nach faulen Eiern, sondern auch Uebelkeit und Brechen verursachen wird. P. scheint es mit seinem scheusslichen Mittel geradezu auf den Ruin seiner Patienten abgesehen zu haben, denn er sagt in der Gebrauchsanweisung wörtlich: "Man darf mit dem Einnehmen nicht nachlassen, wenn nach den ersten Gaben etwa Aufstossen, Würgen oder gar selbst Erbrechen erfolgt; "ist diess geschehen, muss sofort eingenommen werden."

Den Preis des Mittels anlangend, so ist derselbe ein fabelhaft hoher, denn die 18 Pulver, welche zusammen 45 g. oder 3 Loth ausmachen, kosteten, wie schon bemerkt, 15 Mark, mithin à Pulver 83<sup>1</sup>/<sub>3</sub> Pfennige, während der wirkliche Werth eines solchen nicht einmal 1 Pfennig erreicht.

Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass der Herr oder die Herren Apotheker in Heide, nachdem sie Vorstehendes im Archiv der Pharmacie gelesen haben, nicht säumen werden, die dortige Polizeibehörde auf den Medicaster Popp aufmerksam zu machen, damit dessen Quacksalber-Küche geschlossen werde und er selbst der verdienten Strafe anheim falle.

#### II. Dr. Chr. Lebert's American Vegetable Hair Restorative.

Es ist die alte Geschichte, daher ich mich möglichst kurz fassen kann. In einer Flasche, welche aussen mit der Gebrauchs-Anweisung überklebt ist, befinden sich 190 g. einer gelbweiss-milchigen, citronenartig riechenden, süsslich zusammenziehend schmeckenden Flüssigkeit, welche nach Ablagerung der trübenden pulverigen Theile farblos erscheint.

Das Pulver beträgt 2 g. und ist Schwefelmilch, die Flüssigkeit enthält 25 g. Glycerin und  $4\frac{1}{2}$  g. Bleizucker. Preis 2 M. 80 Pf.; wirklicher Werth 40 Pfennige. Schädlich.

#### III. Liebmann'sches Augenwasser aus Tyrol.

In einem etwa 4 Zoll langen grünen Glase befinden sich  $10^{1}/_{2}$  g. einer schwärzlich trüben, nach Nelken und Weingeist riechenden, schwach adstringirend metallisch schmeckenden, sauer reagirenden Flüssigkeit.

Der trübende Antheil beträgt 0,017 g. und ist ein schwarzes Pulver, welches aus gerbsaurem Zinkoxyd nebst ein wenig gerbsaurem Eisenoxyd besteht.

Die abfiltrirte Flüssigkeit ist graugelblich, und enthält Zinkvitriol, eisenbläuende Gerbsäure, Weingeist und Nelken-Aroma.

Hieraus folgt, dass dieses Präparat durch Auflösen von eisenhaltigem Zinkvitriol in Wasser, und Zumischen einer durch Einlegen einiger Nelken aromatisirten weingeistigen Lösung des Tannins bereitet worden ist.

Die Mengenverhältnisse sind:

0,375 Zinkvitriol, 10,000 Wasser, 0,100 Tannin, 0,500 Weingeist,

kostet per Glas 30 Kreuzer; wirklicher Werth 2 x.

#### Ueber das Maczuski'sche Nuss-Extract.

Von G. C. Wittstein.

Der Parfümeur A. Maczuski in Wien, Kärnthnerstrasse No. 26, hat, seiner Behauptung nach, verschiedene Nuss-Präparate zum Färben grauer Haare "erfunden", und kündigt dieselben in 8 verschiedenen Sprachen, Deutsch auf folgende bescheidene Weise an.

"Diese vorzüglichen Haarfärbe-Präparate, von ärztlichen Autoritäten geprüft und als vollkommen unschädlich anerkannt, sind die einzigen Mittel, welche das P. T. Publikum mit vollständiger Beruhigung gebrauchen kann, indem dieselben aus der grünen Nussschale bereitet, der Gesundheit und dem Haare nicht im Entferntesten nachtheilig sind, während hundertfältige Proben, begleitet vom glänzendsten Erfolge, bewiesen haben, dass die Vortheile dieser Nuss-Präparate von keinem andern Haarfärbemittel erreicht werden können. Diese Nuss-Präparate besitzen die unschätzbare Eigenschaft, in 15 Minuten ergraueten Haaren die schönste blonde, braune oder schwarze Farbe zu verleihen, und wirken höchst kräftigend auf den Haarboden."

Das flüssige Nuss-Extract für blond, braun und schwarz kostet per Flacon 3 fl. (6 Mark). Es wurde von dem mit noir bezeichneten, also das Haar schwarz färben sollenden Präparate 1 Flacon gekauft und untersucht.

Schon der Titel, welchen Maczuski seinen Präparaten giebt, enthält eine grosse Lüge, denn sie haben — wenigstens das vorliegende bestimmt, und danach zu schliessen auch die übrigen — die grünen Nussschalen nie gesehen, obwohl das äussere Ansehn leicht zur entgegengesetzten Meinung verleiten könnte, denn der Inhalt des Flacons bildet eine tief braungelbe, etwas trübe Flüssigkeit. Sie riecht nach Rosenwasser, reagirt stark sauer, schmeckt säuerlich zusammenziehend und zugleich metallisch, so dass ich im ersten Augenblick an Silber dachte; aber davon ist keine Spur vorhanden.

Durch Kaliumeisencyanür entstand ein starker rothbrauner Niederschlag, welcher beim Schütteln mehr in's Grünlichblaue hinneigte, also Kupfer und Eisen enthielt. Baryumchlorid brachte keine Veränderung hervor; dagegen

Silbernitrat einen starken weissen Niederschlag, der bald ein aschgraues Ansehn annahm.

Ammoniak färbte die Flüssigkeit sofort so tief purpurviolett, dass sie erst nach dem Verdünnen mit sehr viel Wasser das Licht durchliess, ohne dabei ihre Klarheit zu verlieren.

Aus diesen Reactionen ergiebt sich, dass wir in dem sogenannten Nuss-Extracte eine mit Brenzgallussäure versetzte saure Eisen- und Kupferchloridlösung in Rosenwasser vor uns haben. Es dürfte aber auch interessiren, die quantitativen Verhältnisse zu erfahren.

Der Inhalt der Flasche betrug 70 g. Beim Filtriren blieb ein geringer schwarzer Absatz zurück, der 0,04 g. wog und beim Glühen 0,006 g. eines Gemenges von Eisenoxyd und Kupferoxyd hinterliess.

Das Filtrat wurde in zwei gleiche Theile getheilt, und in der einen Hälfte das Chlor bestimmt.

Die andere Hälfte diente zur Bestimmung der Brenzgallussäure, des Eisens und Kupfers. Man trocknete sie bei 100°C. ein, wog den Rückstand, glühete ihn, löste in Salzsäure, fällte die Lösung mit Schwefelwasserstoff, berechnete aus dem erhaltenen Schwefelkupfer, nachdem dasselbe durch Glühen in Sulphür verwandelt worden war, das Kupfer, und daraus das Kupferchlorid.

Die von dem Schwefelkupfer getrennte Flüssigkeit wurde nit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag von Eisenoxyd geglühet und dieses auf Eisenchlorid berechnet.

Durch Abziehen des Kupferchlorids und Eisenchlorids von dem ersten Abdampf-Rückstande ergab sich der ohngefähre Gehalt an Brenzgallussäure.

Was man bei der Chlor-Bestimmung mehr erhalten, als zur Bildung von Kupferchlorid und Eisenchlorid erforderlich war, wurde als Chlorwasserstoffsäure in Rechnung gebracht. Abgesehen von dem unbedeutenden Absatze, enthielt hiernach die volle Flasche:

1,000 g. Brenzgallussäure.

0,237 " Eisenchlorid.

0,394 ,, Kupferchlorid.

0,604 " Chlorwasserstoffsäure.

Das an 70 g. Fehlende ist Rosenwasser.

Der pekuniäre Werth des Mittels sammt Glas und Schachtel übersteigt nicht ½ Mark.

Was die verheissene Wirkung betrifft, so involvirt die Annonce eine zweite Unwahrheit. Weisse Haare hatten in der Flüssigkeit nach 2 Stunden noch keine Färbung angenommen, und erst nach 24 Stunden waren sie dunkler, jedoch nicht schwarz sondern aschgrau geworden. Die Farbe haftete auch nur äusserlich und nicht fest, denn nach dem Auswaschen und Trocknen in einer Papierkapsel aufbewahrt, ertheilten sie der damit in Berührung gekommenen Papierfläche ein graues streifiges Ansehn.

#### Der Chiningehalt von Cinchona Calisaya Ledgeriana und über die Bestimmung der Alkaloïde in Chinarinden überhaupt.

Von-J. C. Bernelot Moens in Bandong (Java.) \*)

Die Untersuchungen von Stoeder in Amsterdam über den Alkaloïdgehalt der im März 1874 durch die Handelsgesellschaft in Amsterdam verkauften niederländisch-ostindischen Cortex Cinchonae Calisaya Ledgerianae haben ein von den an Ort und Stelle gemachten Analysen verschiedenes Resultat geliefert, weshalb der erstgenannte Herr auf eine Veröffentlichung der Methode dringt, nach welcher auf Java die Untersuchung der Chinarinden vorgenommen wird. Diese Forderung ist natürlich eine vollberechtigte, doch fragt es

<sup>\*)</sup> Auszug aus Haaxmans Tijdschr, voor wetenschap. Pharmac, Jahrg, 1875,

sich, wer in dem vorliegenden Falle der Wahrheit am nächsten gekommen ist. Stoeder fand in Ledgerianarinde 2,843, -3,735, — 3,173 und 2,789 % Chinin; während ich 6,69, — 5,77 und 5,48 % erhielt, im Durchschnitt fand also Stoeder 3,135 % gegen 5,98. Ich weiss aus einem Briefe von dem bekannten Chininfabrikanten Jobst in Stuttgart, dass von ihm 5 Muster Rinde aus der fraglichen Partie untersucht sind und dass er für die Ledgerianarinde 5,6, - 5,8, - 5,9 und 6,9 % schwefelsaures Chinin oder durchschnittlich 6,05 % erhielt, während er aus der Rinde von Cinchona Hasskarliana 2,8 % schwefelsaures Chinin bekam. Ich weiss nicht, ob die Angabe von Jobst sich auf Sulfat mit 2 oder mit 7 Aeq. Wasser bezieht und ob sie das Resultat einer Fabrikprobe oder einer Analyse ist, auch nicht, ob sie für absolut trockne oder nicht lufttrockne Rinde erhalten wurde, aber selbst im allerungünstigsten Falle geben diese Ziffern doch einen Chiningehalt in der vollständig trocknen Rinde von 4,2 - 5,1 %. Es mag daran erinnert werden, dass Jobst im Jahre vorher aus dieser Rindenart 7,6 % Sulfat erhielt.

Nach einem Bericht der Herren Oudemanns und Stellingwerff zu Amsterdam an die niederländische Handelsgesellschaft ist ein grosser Theil der Ledgerianarinde (Kiste 246 - 263) von dem Chininfabrikanten Böringer in Mannheim für den Durchschnittspreis für von 8,54 gekauft. Diese Suite stammte insgesammt von Malawar, eine andere Partie aus Kendeng wurde von B. nicht gekauft, weil ihn die Proben nicht befriedigten, erzielte aber einen fast ebenso hohen Preis; später gab Böringer zu erkennen, dass der von ihm gekaufte Vorrath sehr befriedigende Resultate geliefert habe. Nimmt man nun in runder Summe die von B. gekaufte Quantität Chinarinde auf 1100 Kilog, an und berechnet den Transport nach Mannheim, den Maklerlohn und die Chemikalien, welche zur Bereitung von schwefelsaurem Chinin aus der Rinde nothwendig sind, auf 66 Fl., so würde das Material allein 9,450 Gulden gekostet haben. Der Preis des Chinins in zweiter Hand stellte sich nach dem Preiscourant von Gehe & Comp, auf 150 Gulden per Kilo, wonach man annehmen kann, dass der Fabrikant es für 146 Gulden liefert. In diesem Preise liegen somit die Ankaufssumme für das Material, die Unkosten der Bereitung, z. B. Brennstoffe und Arbeiter, die Zinsen vom Betriebscapital und der Gewinn des Fabrikanten. Rechnen wir für dieses alles zusammen 6 Gulden per Kilo, so muss Herr B. mindestens 671/, Kilo des Salzes aus 1,100 Kilo Rinde fabricirt haben, d. h. 6,1 % in lufttrocknem Material, um mit seinem Ertrage überhaupt zufrieden sein zu können. Das erwähnte Citat spricht jedoch von sehr zufrieden. Bei einem mittleren Wassergehalte von 13,5 % entspricht 6,1 % des lufttrocknen Materials 7 % der absolut trocknen Rinde der mit % reinem Chinin. Zieht man in Betracht, dass bei der Chininfabrikation ein grösserer Verlust als bei einer guten Analyse statt hat, so drücken offenbar die in Ostindien erhaltenen Zahlen den Chiningehalt der Ledgerianarinde richtiger aus als die von Stoeder gefundenen, nach denen der Fabrikant das hübsche Sümmchen von 3,500 Gulden eingebüsst haben würde, was doch sicher nicht als ein sehr befriedigendes Resultat bezeichnet worden wäre. Bei allen diesen Berechnungen wurden die Nebenproducte nicht berücksichtigt, weil dieselben bei Ledgerianarinde fast ausschliesslich in amorphem Alkaloïd bestehen, dessen Werth sehr gering ist.

Die Frage, wie die verschiedenen Resultate Stoeders ihre Erklärung finden, lässt sich zwar nicht mit vollkommener Sicherheit beautworten, doch sind einige Punkte zur Erklärung von Belang. So kann es sein, dass die Analyse an schlechten Proben ausgeführt wird. Es kommen in den Ledgerianaplantagen einzelne Chinabäume vor, welche nicht dieser Species angehören und möglicherweise kann es ein unglücklicher Zufall fügen, dass ausschliesslich oder doch vorzugsweise die zur Analyse gelangenden Rinden diesen Bäumen angehören. Ein zweiter Grund kann in der befolgten Untersuchungsmethode und in der Art ihrer Ausführung liegen, in welchen Verhältnisse gegeben sein können, dass ein oder das andere Alkaloïd oder auch der Alkaloïdgehalt im Allgemeinen zu niedrig ausfallen müssen. So hat De Vry 1871 eine Me-

thode angegeben, welche es unmöglich macht, auch in der besten Ledgeriana mehr als Spuren Chinin aufzufinden, weil das Chinin beim Cinchonin niedergeschlagen und gewogen wird. Stoeder hat nun die Methode von De Vry befolgt, d. h. die verbesserte von 1873. Nicht richtig scheint die Wasserbestimmung zu sein, weil bei 100° nicht alles Wasser ausgetrieben wird. Lufttrockne Chinarinde hält durchschnittlich 13,5 % Wasser und nicht bloss 10 %. Für verwerflich halte ich es, die ganze Quantität Chinarinde, welche man analysiren will, zu trocknen. Nothwendig erachte ich das Schütteln der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher das Alkaloïd niedergeschlagen ist, mit Aether. Bei Behandlung der Alkaloïde mit Aether ist für Ledgerianarinde 10 g. Aether per g. Alkaloïd nicht genügend; mindestens sind 20 g. per g. erforderlich, um das Chinin zu lösen und selbst dies geschieht noch sehr langsam. Man kann hierdurch zu der Vermuthung kommen, dass die Rinde mehr Cinchonin und Cinchonidin enthält als wirklich der Fall ist. Die grosse Menge Cinchonin, welche Stoeder auffand, ist noch befremdender als die kleine Menge Chinin, da gerade die Ledgerianarinde nach meinen Untersuchungen ausserordentlich wenig Cinchonin enthält. Die Bestimmung des Chinins als Herapathit ist auch nicht genau, indem auch das Jodosulfat des Cinchonidins gleichzeitig niedergeschlagen wird. Uebrigens ist die Bestimmung als Herapathit auch aus manchen andern Gründen unsicher.

Um noch ein Moment zu erwähnen, so hat Stoeder aus Ledgerianarinde von Malawar nach der Methode von Carles 4 % Chinin erhalten, während die übrigen Analysen nur 2,8 % gaben. Es ist jedoch bekannt, dass Carles Verfahren die Alkaloïde sehr rein, aber stets zu wenig liefert. De Vry fand als Durchschnitt von 11 Analysen derselben Rinden bei Carles Methode nur 2,78 % Alkaloïde gegen 4,41 % beim Ausziehen mit Kalk und Alkohol, wonach in Stoeders Analyse 6,3 % Chinin gefunden sein müssten.

Eine Gelegenheit zu neuer Untersuchung bietet übrigens die Ernte des Jahres 1874, welche wahrscheinlich im Mai 1875 zur Auction kommt und bei der sich unter andern

28 Kisten mit 2,250 Kilog. Ledgerianarinde in 4 verschiedenen Sortirungen finden, nämlich als Stammrinde erster und zweiter Qualität, Wurzelrinde und Pulver (Abfall), welche auf Grund der hier ausgeführten Analysen auf absolut trocknes Material berechnet 7,2, — 5,2, — 4,8 und 3,2 Chinin enthalten. Die neueste Ausfuhrliste führt nicht wie die früheren zwei, sondern nur eine Decimalstelle an, weil man der zweiten Decimale einen viel höheren Werth beilegt als sie wirklich besitzt. Ueberhaupt beansprucht die Analyse keine Unfehlbarkeit; denn derjenige, welcher sie ausführt, kann unmöglich dafür stehen, dass jedes Stück Rinde in der Sendung dieselbe Zusammensetzung giebt. Der mittlere Werth der Sendung wird aber durch die Zahl meines Erachtens sicher gestellt.

Was nun das Verfahren anlangt, welches ich für die Bestimmung jedes einzelnen in den Chinarinden vorkommenden Alkaloïds benutze, so muss ich zunächst erinnern, dass da, wo man es mit der Scheidung und quantitativen Bestimmung von 4 oder 5 verwandten Alkaloïden zu thun hat, eine absolute Genauigkeit in den Resultaten wohl wünschenswerth, aber vor der Hand nicht erreichbar ist. Die sehr hohen Anforderungen, welche man an Analysen unorganischer Stoffe stellen kann, sind im Gebiete der Chinaanalysen nicht berechtigt.

Eine grosse Schwierigkeit bei diesen Untersuchungen besteht darin, dass die einzelnen Chinarinden so ausserordentlich in der Qualität und Quantität der darin enthaltenen Alkaloïde differiren. Um bei den javanischen Rinden stehen zu bleiben, haben wir zunächst die besprochene Rinde von Cinchona Calisaya var. Ledgeriana (nach Howard identisch mit Cinchona Calisaya var. microcarpa) mit sehr viel Chinin, selbst bis zu 11 %, und sehr wenig andern Alkaloïden, dann die Rinde von Cinchona micrantha mit fast ausschliesslich Cinchonin, ferner die Succirubrarinde mit sehr viel Cinchonidin, viel Cinchonin und wenig Chinin endlich einige Calisayaarten, welche fast kein anderes Alkaloïd als Chinidin (Conchinin) enthalten. Dazwischen gruppiren sich nun Rinden, welche vornehmlich Chinin und Cinchonidin enthalten (C. offi-

cinalis) und andere, welche von allen etwas haben, wie einige Java Calisaya - und Hasskarliana - Rinden. Es ist nicht möglich alle diese Rinden nach demselben unveränderlichen Schema zu behandeln. Man muss dasselbe nach den Umständen modificiren und wenn man häufiger Chinarinden untersucht, so lernt man dies rasch. Ich lege ein grosses Gewicht darauf, dass ich vor Beginn der Untersuchung weiss, mit welcher Rindenart ich zu thun habe. Hier an der Quelle ist das leicht und wir thuen das unsrige so gut wie möglich, um auch in Europa diese Kenntniss Jedermann zugängig zu machen, und zwar durch eine bestimmte und richtige Nomenclatur der Rinden und die Veröffentlichung eines Verzeichnisses der nach Europa gesandten Rinden, in welcher von jeder Ernte die vorzüglichsten Sorten und die Zusammensetzung einer daraus entnommenen Probe mitgetheilt werden.

Weiss man nicht, welche Rindenart man vor sich hat, so halte ich eine vorläufige Untersuchung für wünschenswerth, wobei man sich der unten angegebenen Methode bedienen kann. Hierbei ein Polariskop zu benutzen, halte ich für unnöthig, weil man dadurch nur wenig erfährt. Man kann z. B. aus zwei ganz verschiedenen Rinden, von denen die eine viel Chinin und Chinidin (einige Ledgerianas), die andere viel Cinchonin und Cinchonidin (Succirubra) enthält, genau dieselbe Rotation bekommen, nämlich in beiden Fällen gleich O. wenn eben das optische Vermögen des einen Alkaloïds dasjenige des andern neutralisirt. Weiss man dann durch die Vorprobe, welche Alkaloïde man in der zu untersuchenden Rinde erwarten kann, und in welchem Verhältnisse ungefähr, so kann die quantitative Analyse beginnen.

Die Chinarinde wird zunächst zu Pulver gestossen und dieses durch das feinste Seidengazesieb durchgesiebt. Von diesem Pulver wäge ich ungefähr 1 g. zur Wasserbestimmung und gleich darauf 25 - 50 g. für die Alkaloïdbestimmung ab. Meist nehme ich 50 g.; doch ist von Ledgeriana 25 g. genug, weil man sonst leicht durch die grosse Qantität Chinin genirt wird. Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht durch

Trocknen in einem von Wasserdampf freien Luftstrome bei 125°C., bis das Gewicht des Pulvers gleich bleibt.

Die 50 g. Rindenpulver zur Alkaloïdbestimmung werden in einem Glaskolben mit glattem Boden mit 25 g. frisch gebranntem Kalk und 500 Cc. Weingeist von 94 % gemischt. Man lässt unter gutem Umschütteln ziehen, bis die Flüssigkeit eine hellgelbe oder bei jungen Rinden eine grüngelbe Farbe erhalten hat, was meistens am zweiten Tage der Fall ist. Man muss warten, bis diese Farbe entstanden ist, weil man sonst später um so viel mehr Mühe hat. Man bringt dann den Glaskolben auf ein Wasserbad und erhitzt, bis die Flüssigkeit kocht, wobei sie heftig stösst. Nach einigen Minuten Kochen entfernt man den Kolben von dem Wasserbade, lässt einen Augenblick absetzen und filtrirt, wobei man die Rinde so viel wie möglich in dem Kolben lässt. Man kocht nun den Rückstand fünfmal, jedes Mal mit 100 Ccm. Weingeist aus und spült schliesslich den Filterrand und die Mündung des Trichters mit warmem Weingeist ab. Die klare Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure neutralisirt und 24 Std. hingestellt, dann filtrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand aus der Retorte auf ein Porzellanschälchen gebracht und im Wasserbade erwärmt, bis man sicher ist, dass der Weingeist vollständig ausgetrieben wurde. Nach Abkühlen filtrirt man, wäscht mit schwefelsäurehaltigem (2 %) Wasser aus und fällt die Alkaloïde mit überschüssiger Natronlauge. Nach 24 Std. filtrirt man ab, schüttelt das Filtrat mit Aether, wovon gewöhnlich 10 Ccm. genügen, entfernt die Aetherschicht mit dem Scheidetrichter und bringt sie in das Becherglas, worin die Chinaalkaloïde niedergeschlagen wurden und in das man nun auch die auf dem Filter gesammelten Alkaloïde zurückbringt. Das Filter wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, welche man zu den Alkaloïden giesst, die nun in verdünnter Salzsäure bei Vermeidung eines Ueberschusses der letzteren gelöst werden.

Die salzsaure Lösung wird auf das Volum von 40 bis 50 Ccm. gebracht, bis fast zum Kochen erhitzt und mit Ammoniak neutralisirt. Nach Abkühlen filtrirt man und bringt

in die erwärmte, meist hellgelbe Flüssigkeit pulvensirtes Seignettesalz. Die Quantität desselben hängt von der Art der Rinde ab und muss in Einklang mit der Maximalquantität Cinchonin plus Cinchonidin, welche in derselben erwartet werden kann, gebracht werden, und zwar so, dass auf jedes g. dieser beiden Alkaloïde mindestens 1/2 g. Seignettesalz genommen wird. Ich nehme bei Ledgerianarinde (bei einer Probe von 25 g.) 2 1/2 g., bei Succirubra und Otficinalis (50 g. Probe) 3 g., für die übrigen Javarinden 2 g. Seignettesalz. Nach Zusatz des Seignettesalzes wird die Flüssigkeit abgedampft. Auch hierbei muss man die Art der Rinde wohl im Auge behalten und auf die verschiedene Löslichkeit der weinsauren Chinaalkaloïdsalze in Seignettesalzlösungen bedacht sein. Weinsaures Cinchonin löst sich darin fast gar nicht, weinsaures Chinin 1 Th. in ungefähr 1,500 Th., weinsaures Chinidin 1 Th. in 30 Th., weinsaures Cinchonin 1 Th. in ungefähr 35 Th. bei 24°C. Die Abdampfung muss soweit fortgesetzt werden, dass man nicht zu befürchten braucht, dass das weinsaure Cinchonin und Chinidin niedergeschlagen wird. Bei Ledgerianarinde (25 g. Pulver) verdampfe ich bis zum Rückstande von 15 Ccm., bei Succirubra zu 25 - 30, bei Java Calisaya - und Hasskarliana - Rinden zu 20 Ccm. Untersucht man Wurzelrinden von diesen Arten, so darf die Verdunstung nicht so weit getrieben werden, weil Wurzelrinden stets mehr Cinchonin als Stammrinden enthalten. Hat man den Rückstand auf das gewünschte Volum gebracht, so lässt man 24 Std. stehen, sammelt das gebildete Tartrat auf einem gewogenen Filter, wäscht sogleich mit möglichst wenig Wasser aus und trocknet bei 120° in einem Luftbade, womit man durch Wägung das gesammte Chinin- und Cinchonidintartrat erhält. Man zeichnet die Quantität Flüssigkeit, woraus das Tartrat abgesetzt war, auf und berechnet dabei eine Correction für Chinintartrat im Betrage von 0,6 Millig. Chinin oder 0,7 Millig. Tartrat auf 1 Ccm. Flüssigkeit.

In Lösung sind geblieben ausser einer geringen Menge Chinin das Chinidin, das Cinchonin und das amorphe Alkaloïd, auch das Chinamin, im Fall es vorhanden ist.

Zu dem Filtrat der Tartrate setzt man nun Jodkalium oder besser Jodnatrium in genügender Menge. Hierzu nehme ich von einer Lösung von 6 g. Jodkalium in 100 Ccm. Wasser so viel Ccm. als Zehntelg. Chinidin in der Flüssigkeit erwartet werden können. Rinden, welche viel Chinidin enthalten, sind selten. Das Maximum, welches ich fand, ist 2,36 % in einer Calisaya aus Tjibodas, welche früher auch von De Vry und Junghuhn untersucht wurde, und 2,38 % in einer der Subvarietäten von Cinchona Calisaya Ledgeriana; letztere hielt dann ebenso viel Chinin, erstere nicht. In den sogenannten Java-Calisayas findet man meist nicht mehr als 0.75 % im Maximum. Durch den Zusatz von Jodkalium entsteht gewöhnlich ein weisser Niederschlag und manchmal eine weisse Trübung. Erwärmt man nun die Flüssigkeit, so wird sie meist klar und beim Verdunsten setzt sich jodwasserstoffsaures Chinidin ab. Bleibt der Niederschlag auch bei Erwärmung bestehen, so ist viel Chinidin vorhanden und fügt man so lange Jodkaliumlösung hinzu, bis sich kein Präcipitat mehr bildet. Auch die jodwasserstoffsauren Verbindungen von Cinchonin und dem amorphen Alkaloïde setzen sich bei weiterer Verdampfung ab, meist jedoch amorph und harzartig. Man verdampft bis zu einem Rückstande von 10-20 g. und lässt 24 Std. stehen, dann filtrirt man die wässrige Flüssigkeit ab, wäscht Becherglas und Filter noch einige Male mit Wasser aus und übergiesst nun den Niederschlag mit Alkohol von 90 %, worin sich nur das jodwasserstoffsaure Chinidin sehr schwierig löst. Der Niederschlag wird nun auf ein Filter gebracht, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Ist man vollkommen sicher darüber, dass das Präcipitat allein aus der Chinidinverbindung besteht, so multiplicirt man die gefundene Quantität mit 0,7168 und berechnet so das Chinidin. Bisweilen geschieht es aber, wenn man Jodkalium benutzt, dass sich kleine Mengen von Kaliumbitartrat bilden, welche dann mit gewogen werden würden und dann ist es besser, das jodwasserstoffsaure Chinidin durch Erwärmen mit Wasser und Natronlauge in Chinidin zu verwandeln, dies zu sammeln, zu trocknen und zu wägen. Besteht der geringste Zweifel an

der Reinheit des Präcipitats, so ist das Verfahren anzurathen, weil es manchmal vorkommt, dass der krystallinische weisse Niederschlag ausserordentlich jodwasserstoffsaurem Chinidin gleicht, aber sofort und vollständig in verdünnter Natronlauge sich löst, woraus ersichtlich ist, dass es sich um kein Salz irgend eines Chinaalkaloïds handeln kann.

Zu der alkoholischen Flüssigkeit, welche von dem jodwasserstoffsauren Chinidin abfiltrirt wurde, setzt man jetzt Natronlauge hinzu. Enthält die Rinde Cinchonin und selbst nur in geringer Quantität, so entsteht sofort ein aus Krystallnadeln bestehender Niederschlag. Bei Ledgeriana tritt derselbe fast niemals auf. Die Flüssigkeit wird nun zur Entfernung des Alkohols gelinde erwärmt und nach Abkühlen der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Man findet so das Cinchonin und. das amorphe Alkaloïd zusammen neben denjenigen kleinen Mengen von Chinin und Chinidin, welche bei der Bestimmung dieser Alkaloïde unvermeidlich in Lösung bleiben.

Es handelt sich jetzt noch um die Scheidung von Chinin und Cinchonidin einerseits und von Cinchonin und amorphem Alkaloid andererseits.

Das Tartrat der beiden erstgenannten Alkaloïde wird in einem Glaskolben in möglichst wenig verdünnter Salzsäure aufgelöst und darauf mit Aether und Natronlauge geschüttelt. Die zu gebrauchende Quantität Aether hängt von der Chininmenge ab, welche man in dem Gemische der Tartrate erwartet. Glaubt man allein Chinintartrat zu haben, so bedarf man bei 24-25° C. das 18 fache Volumen Aether; vermuthet man daneben viel Cinchonidintartrat, so thut man wohl. weniger Aether zu nehmen, z. B. bei Succirubra - und Pahudianarinden nur das 8 fache Volumen. Unter wiederholtem Umschütteln lässt man nun das Gemenge 1-2 Tage in dem verschlossenen Kolben stehen, worauf man Folgendes wahrnimmt: Enthält die Rinde nur Chinin, so löst sich das Alkaloïd vollkommen in dem Aether auf; enthält die Rinde viel Cinchonidin, so scheidet sich dieses ab (theilweise krystallinisch an den Wandungen des Glases); enthält die Rinde

wenig Cinchonin neben viel Chinin, so kann eine klare Lösung resultiren. Cinchonidin löst sich unter diesen Umständen in 170 Th. Aether. Man bringt nun den Inhalt des Kölbehens in einen Scheidetrichter und scheidet die Aetherschicht ab. Bei Benutzung eines guten Instrumentes kommt es selten vor, dass etwas von den Krystallen mitgeht. Kolben und Scheidetrichter werden einige Male mit wenig Aether nachgespült und die ätherische Lösung in einem tarirten Becherglase gesammelt. Man lässt den Aether freiwillig verdunsten und erkennt dabei einen eventuellen Gehalt an Cinchonidin an einem etwaigen Absatze von Krystallen an den Glaswandungen. Auf diese Weise werden noch sehr kleine Mengen Cinchonidin entdeckt, während der Rückstand von reinem Chinin wie eingetrocknete Lösung von Gummi arabicum aussieht. In der Regel muss der Alkaloïdrückstand mit wenig Wasser gereinigt werden, weil meist eine geringe Menge der alkoholischen Flüssigkeit damit gemischt ist. Nach dieser Reinigung trocknet man bei 1000 und wägt.

Durch Auflösung des Alkaloïds in Aether besitzt man eine Controlle durch Vergleichung der erhaltenen Ziffer mit den aus dem Tartrat durch Multiplication mit 0,812 berechneten Chiningehalt. Entdeckt man bei Verdampfung des Aethers keine Spur von Cinchonidin, so kann man das erhaltene Alkaloïd als Chinin characterisiren; ist jedoch Cinchonidin vorhanden, so ist eine andere Bestimmung nothwendig. Ich habe längere Zeit die Bestimmung als Herapathit benutzt, bin aber zu der Ueberzeugung gelangt, dass sie nicht genau ist, weil auch Cinchonidin ein Jodosulfat liefert, welches sich in Alkohol (1:200) schwierig auflöst, und somit der beabsichtigte Zweck nicht erreicht wird. Ich bin daher wieder zu der Bestimmung als Sulfat zurückgekehrt und löse dazu den Rückstand der ätherischen Flüssigkeit in Weingeist zu 40 %, in welchem so viel Schwefelsäure aufgelöst ist, dass 1 Ccm. dieser Flüssigkeit gerade genügt, um 1 Dg. Chinin in Sulfat zu verwandeln. Durch gelindes Erwärmen geschieht die Auflösung sehr schnell; man verdampft den Alkohol, setzt Wasser hinzu, kocht und neutralisirt, wenn nöthig, mit einigen Tropfen verdünntem Ammoniak. Hiernach verdampft man soweit, dass man nicht zu fürchten braucht, dass Cinchonidinsulfat abgeschieden werde. Bei 24°C. löst sich 1 Th. dieses Salzes in 60,2 Th. Wasser. Die Menge Cinchonidin kennt man gewöhnlich annähernd. Entstand bei der Behandlung mit Aether ein Rückstand dieses Alkaloïds, so weiss man, dass auf jeden Ccm. Aether ungefähr 6 Mg. Cinchonidin in Lösung kommen. War alles klar aufgelöst, hatte sich aber bei der Verdampfung des Aethers die Anwesenheit von Cinchonidin durch das Entstehen kleiner Krystalle längs der Glaswand verrathen, so muss die Quantität desselben ungefähr geschätzt und die Verdampfung dem entsprechend geregelt werden. Man lässt nun 24 Std. stehen, filtrirt das Sulfat auf ein gewogenes Filtrum, trocknet bei 1200 und wägt. Das Sulfat enthält 86,86 % Chinin. Nun zeichnet man die Quantität Flüssigkeit, woraus das Sulfat krystallisirt ist, und die zum Auswaschen gebrauchte Quantität Wasser auf. Für erstere berechnet man eine Correction von 2 Mg. bei 1200 getrockneten Sulfats per Ccm. (schwefelsaures Chinin,  $2^{\circ}$ C<sup>40</sup> H<sup>24</sup> N<sup>2</sup> O<sup>4</sup>, S<sup>2</sup> H<sup>2</sup> O<sup>8</sup> + 14 HO, löst sich bei 24° C in 389 Th. Wasser), für die zweite eine Correction von 11/2 Mg. Sulfat per Ccm. (entsprechend dem Mittel aus 5 gut übereinstimmenden Proben). Diese Zahlen zählt man dem durch Wägung gefundenen Sulfate zu. Vorsichtshalber untersucht man das Filtrat noch einmal auf seine Neutralität.

Durch Subtraction des gefundenen Chinins von der Gesammtmenge der durch Aether aufgelösten Alkaloïde findet man das Cinchonidin. War das letztere schon bei Behandlung der Tartrate mit Aether und Natronlauge zum Theil ausgeschieden, so sammelt man dasselbe auf einem gewogenen Filter und wägt, worauf man es dem übrigen Cinchonidin zuzählt.

Sehr schwierig ist die Trennung des Cinchonins und des amorphen Alkaloïds. Nach zahlreichen Proben mit verschiedenen Lösungsmitteln bin ich schliesslich dazu gekommen, zur Trennung beider Weingeist von 40 % zu benutzen, worin sich das amorphe Alkaloïd leicht auflöst, während 1 Ccm. dieses Alkohols nur 2 Mg. Cinchonin löst. Das gewogene Filtrum, worauf sich das Cinchonin und das amorphe Alkaloid befinden, wird mit 10-20 Ccm. Alkohol ausgezogen, derselbe abgegossen und das Ausziehen je nach Bedürfniss wiederholt oder nicht. Meist weiss man schon durch die bei der Präcipitation wahrgenommenen Erscheinungen, ob Cinchonin oder das amorphe Alkaloïd überwiegt und regelt danach das Verfahren. Ist der Weingeist abgegossen, so legt man das Filter vorsichtig in einen Trichter, faltet es offen, wäscht mit einigen Ccm. 40 % Weingeists aus, trocknet das Filtrum und wägt aufs Neue. Da man früher das Gewicht von Cinchonin plus amorphes Alkaloïd kannte, und jetzt die des Cinchonins allein erfährt, so findet man die Menge des amorphen Alkaloïds durch Subtraction unter Beobachtung einer Correction von 2 Mg. Cinchonin auf jeden Ccm. bei der Scheidung gebrauchten 40 % Weingeists.

Bisweilen bleibt neben dem Cinchonin eine geringe Menge einer braunen Substanz zurück, welche weder in Weingeist noch in Aether sich löst und welche man nur durch Auflösung des Cinchonins in verdünnter Säure, Neutralisiren und Fällen des Cinchonins aus dem Filtrate entfernen kann. Neben dem amorphen Alkaloïd hat man auch das Chinin, welches bei Fällung mit Seignettesalz in Lösung blieb. Ist die Menge desselben einigermassen beträchtlich, so muss sie mit in Rechnung gebracht werden.

Durch Summiren der für sich bestimmten Chinabasen erhält man den Totalgehalt an Alkaloïden. Absichtlich den letzteren zu bestimmen unterlasse ich als bei dieser Methode vollständig überflüssig.

Dass auch meine Methode einige Mängel besitzt, will ich nicht in Abrede stellen. Dieselbe passt nicht für alle Rinden. Bei Rinden, welche viel Chinin oder Cinchonin enthalten, z. B. von Calisaya Ledgeriana, C. officinalis und überhaupt bei allen guten Fabrikrinden ist dieselbe von vorzüglichem Werthe; ist jedoch der Cinchoningehalt sehr überwie-

gend, wie bei C. micrantha, so ist die Methode weniger vortheilhaft, und in solchen Fällen gebe ich dem Verfahren von De Vry, die sämmtlichen Alkaloïde mit Aether zu behandeln und das Chinin aus dem Rückstande der ätherischen Lösung zu bestimmen, den Vorzug. Dazu schüttelt man die neutrale Lösung, welcher sonst Seignettesalz zugesetzt wird, mit Natronlauge und Aether, trennt die ätherische Lösung, verdampft, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, neutralisirt und behandelt weiter in der oben angegebenen Art mit Seignettesalz. (Th. Husemann in Göttingen.)

#### Die Beschaffenheit künstlicher Mineralwässer.

(Auszug aus einer grösseren Arbeit von Prof. Almén in Upsala).

Eine für die öffentliche Gesundheitspflege höchst wichtige Untersuchung hat Prof. Almén in Upsala ausgeführt, indem er den Werth der im Handel befindlichen künstlichen Mineralwässer durch chemische Analyse zu bestimmen suchte. Die Arbeit bezieht sich zwar vorzugsweise auf nordische Fabrikate, jedoch sind auch einige in Schweden gebräuchliche deutsche Producte analysirt. Almén bestimmte bei den einzelnen Wassern den Gehalt an festen Bestandtheilen, ihr specifisches Gewicht, ihren Gehalt an Schwefelsäure, Chlor und Kalk und in speciellem Falle an Eisen, während er die zeitraubende Bestimmung der Alkalien unterliess, indem er die an die Alkalien gebundenen Mengen von Schwefelsäure und Chlor als Anhaltspunkt für die Bestimmung der Alkalisalze benutzte. Ausser den künstlichen Mineralwässern wurden auch die entsprechenden natürlichen Brunnen zur Vergleichung analysirt.

Der Untersuchung wurden unterworfen: Carlsbader (Sprudel, Mühlbrunnen, Schlossbrunnen), Driburger (Trinkquelle), Eger (Franzensbrunnen), Emser (Krähnchen), Marienbader (Kreuzbrunnen), Püllnaner Bitterwasser und Pyrmonter Stahlwasser (Trinkquelle). Die Resultate von Alméns Untersuchungen sind in Kürze die folgenden, wobei

bemerkt werden muss, dass als schlecht diejenigen Wasser gelten, welche in Hinsicht der Salzmischungen grosse Fehler zeigen und welche in ihrem Gehalt an Salzen 11 % und darüber von dem Normalgehalt abweichen.

Die natürlichen Mineralwässer des Handels wurden im Allgemeinen sehr gut und vollständig richtig befunden, obgleich Püllnawasser ungefähr 12 % und Eger beinah 20 % zu schwach war, im Verhalten, welches darauf beruht, dass das Wasser in diesen Quellen während der 50 Jahre, seit sie zuletzt analysirt wurden, wesentlichen Veränderungen unterlag. Etwas Derartiges scheint auch, obgleich in geringerem Grade, mit Marienbader Kreuzbrunnen stattzufinden.

Von den künstlichen Mineralwässern waren 6 von Oberdörffer und Zinkeisen in Hamburg fabricirt, im Allgemeinen sehr gut, nur eins von ihnen, nämlich Pyrmonter, schlecht, Eger-Wasser beinah vollständig gut, aber Carlsbader-, Emser- und Püllna-Wasser wirklich gut.

Unter 6 von der Firma Struve in Dresden und Leipzig fabricirten Mineralwässern waren Carlsbader-, Eger-, Emserund Marienbader-Wasser gut, doch nicht so wie Oberdörffers, aber das Püllna-Wasser schlecht und das Pyrmonter-Wasser ganz untauglich.

Unter 5 von Griese in Lübeck fabricirten Mineralwässern wurden 2, nämlich Emser- und Marienbader-Wasser, gut, obgleich in dem Salze die Mischungsverhältnisse viel zu wünschen übrig liessen, befunden, aber die 3 übrigen Carlsbader-, Püllna- und Pyrmonter-Wasser konnten untauglich genannt werden.

Von 6 künstlichen Mineralwässern, nämlich Carlsbader-, Emser-, Marienbader-, Püllna-, Eger und Pyrmonter-Wasser aus Rosenborgs Brunnenfabrik in Kopenhagen waren alle gut und die 4 erstgenannten die besten von allen untersuchten künstlichen Mineralwässern, sowohl durch die gehörige Totalquantität von Salzen als deren richtiges Mischungsverhältniss.

Unter 6 künstlichen Mineralwässern von Södring in Kopenhagen waren Emser-, Marienbader- und Püllna-Wasser gut, Carlsbader- und Eger-Wasser schlecht und Pyrmonter-Wasser untauglich.

Von 7 verschiedenen Wässern aus der Mineralwasserfabrik zu Christiania waren Carlsbader-, Marienbader-, Emser-, Eger-, Pyrmonter- und Driburger-Wasser sehr gut und nur Püllna-Wasser schlecht.

Unter 8 Wässern von Parelius in Christiania wurden 2, nämlich Carlsbader- und Emser-Wasser gut, Eger (2 Proben) und Püllna-Wasser schlecht und Marienbader-, Driburger und Pyrmonter-Wasser untauglich befunden.

Von 5 bei Cavalli in Göteborg fabricirten Mineralwässern war Eger-Wasser sehr gut, Emser-Wasser zu schwach, aber doch gut, Marienbader-Wasser schlecht und Carlsbader- und Pyrmonter-Wasser untauglich.

Unter 5 auf der Einhornapotheke in Göteborg fabricirten Mineralwässern war Marienbader-Wasser ziemlich gut, aber die übrigen theils schlecht, theils untauglich.

Von 3 Wässern von Collinius in Göteborg war Emser-Wasser erträglich, Carlsbader-Wasser sehr schlecht und Marienbader-Wasser untauglich.

Von 6 verschiedenen Wässern, fabricirt auf der academischen Apotheke in Upsala, war Emser-Wasser sehr gut, Püllna-Wasser schlecht, Carlsbader-Wasser sehr schlecht und die 3 übrigen untauglich.

Unter 6 auf der Nordsternapotheke in Stockholm fabricirten Mineralwässern war Eger-Wasser gut, aber die übrigen entweder schlecht oder untauglich.

Von 6 Wässern von Dorph in Stockholm fabricirt waren 2 sehr schlecht und 4 untauglich.

Unter 12 verschiedenen Proben von künstlichen Mineralwässern von Suhr in Stockholm war das Carlsbader-Wasser gut, gleichwie auch eine Probe von Marienbader-Wasser, aber die übrigen theils schlecht, theils untauglich.

Das Endurtheil über die schwedischen künstlichen Mineralwässer ist also besonders ungünstig; sie können mit wenigen isolirten Ausnahmen entweder als schlecht oder sogar

40

als untauglich angesehen werden, während die norwegischen, dänischen und deutschen künstlichen Mineralwässer hingegen mit wenigen Ausnahmen gut sind. "Ein für unser künstliches Mineralwasser so unvortheilhaftes Urtheil, sagt Prof. Almén, spreche ich höchst ungern, und nicht ohne Unentschlossenheit aus, aber da es sich hier um Gesundbrunnen, ein allgemein benutztes und wichtiges Heilmittel, handelt, scheinen mir alle Bedenklichkeiten weichen und die Wahrheit offen erzählt werden zu müssen und dies um so viel mehr als gehörig beobachteten Fehlern ohne grosse Schwierigkeit abzuhelfen ist." Die hauptsächlichsten Mittel zur Verbesserung des Zustandes der schwedischen Mineralwässer dürften grössere Sorgfalt beim Bereiten des Wassers und beim Verkorken und Signiren der Flasche, Verwendung geschickterer und kundigerer Personen bei der Fabrikation und Concentration des Geschäfts auf eine geringe Anzahl grösserer Fabriken an solchen Stellen, wo sich ein zur Mineralwasser-Darstellung geeignetes gutes Wasser findet, sein, wozu noch nöthige Controle, sei es von Seiten der Behörden, sei es in Folge von Vereinbarung unter den einzelnen Fabriken hinzukommt. Ausserdem empfiehlt sich die Bereitung von Normallösungen in grösseren Fabriken nicht nur zum eigenen Bedarf, sondern auch zur Abgabe an kleinere Fabriken, endlich die Herstellung einer gedruckten, auf die zuverlässigsten Analysen gegründeten und nach dem Grammgewicht ausgearbeiteten Berechnung der Menge eines jeden Salzes, welches zur Bereitung von Normallösungen dient, so wie der Quantität der letzteren, welche zur Darstellung einer bestimmten grösseren Menge Mineralwassers nöthig ist. Uebrigens ist, wie Stenberg in einem in der Versammlung schwedischer Aerzte gehaltenen Vortrag hervorhebt, ein Hauptgrund für die unrichtige Beschaffenheit der fraglichen Mineralwässer, dass von den Fabrikanten die Reinheit und namentlich der Wassergehalt der zu benutzenden Salze keine gehörige Berücksichtigung findet. (Th. Husemann in Göttingen.)

# Ueber die Einwirkung des Dimethylanilins auf Rosanilin.

Von Dr. R. Nietzki in Duisburg.

Die Leichtigkeit, mit welcher die methylirten Producte des Anilins jetzt durch den Handel zu beziehen sind, veranlasste mich, Versuche über die Einwirkung derselben auf das Rosanilin anzustellen.

Von der bekannten Thatsache ausgehend, dass das Anilin seine Phenylgruppe an das Rosanilin abtritt, und damit unter Ammoniakabspaltung Triphenylrosanilin, das Anilinblau, bildet, hoffte ich im vorliegenden Falle Farbstoffe zu erhalten, welche neben der Phenylgruppe die betreffende Methylgruppe enthielten.

Da mir das Dimethylanilin in grösserer Quantität und Reinheit zu Gebote stand stellte ich den Versuch zunächst mit diesem an. Das verwendete Material war aus käuflichem Dimethylanilin, wie es gegenwärtig zur Fabrikation des Methylvioletts dient, durch sorgfältige fractionirte Destillation abgeschieden, und siedet constant bei 1920 C. Ein daraus dargestelltes Platinsalz gab bei der Analyse 39,21 % Platin, während die Formel ((CH3)2 C6 H5 N)2 Pt Cl4 30,16 Pt verlangt.

Die Eigenschaft in einer Kältemischung zu erstarren, konnte ferner als Garantie der Reinheit angesehen werden.

Ich erhitzte Rosanilin, und zwar in einem Falle die freie Base, im Andern das essigsaure Salz mit einem grossen Ueberschuss von Methylanilin auf eine Temperatur, welche dem Siedepunkt des Letztern nahe lag.

Wie bei der Anilinblaudarstellung machte sich eine starke Ammoniakentwicklung bemerkbar, jedoch traten bald Erscheinungen auf, welche darauf schliessen liessen, dass die Reaction durchaus nicht in dem oben angedeuteten Sinne verlief. Die rothe Farbe der Masse verlor sich nämlich immer mehr, und diese wurde nach und nach fast farblos.

Ich destillirte jetzt das Dimethylanilin so weit als möglich ab, und verjagte die letzten Spuren desselben vermittelst Wasserdampfes. Es restirte eine bräunliche, harzartige Masse, welche sich in Säuren leicht löste und durch ein Alkali aus dieser Lösung als ein schmutzig weisser Niederschlag abgeschieden wurde, mithin basische Eigenschaften besass.

Versuche, aus der sauren Lösung ein krystallinisches Salz abzuscheiden, schlugen anfangs fehl, und ich musste daher einen andern Weg zur Reindarstellung des Körpers einschlagen.

Die zur Reinigung der meisten Anilinfarbstoffe anwendbare Methode des partiellen Fällens mit Kochsalz erwies sich auch hier als brauchbar, nur mit dem Unterschiede, dass sich in diesem Fall das salzsaure Salz der Base nicht fällen liess, während die Unreinigkeiten sich grösstentheils auf Zusatz von Kochsalz in Form eines schmutzig braunen Niederschlages abschieden. Auf Zusatz eines Alkali's konnte die Base schon in weit grösserer Reinheit erhalten werden.

Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Procedur besass dieselbe eine fast weisse Farbe, und es gelang mir jetzt auch, das Chlorid krystallisirt zu erhalten. Dasselbe war in Wasser leicht löslich, schied sich daraus jedoch auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in Form kleiner Täfelchen aus.

Letztere Eigenschaft sowohl, als die der freien Base sich an der Luft rosenroth zu färben, erinnerte mich sofort an das Leukanilin, und ich vermuthete Anfangs es hier mit einem Substitutionsproduct desselben zu thun zu haben, bald jedoch bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass hier weiter nichts als das gewöhnliche Leukanilin vorlag.

Eine Analyse der Substauz hat zwar Zahlen ergeben, die immer nur annähernd genannt werden können, doch liegt dieses wohl an der leichten Veränderlichkeit des Körpers, und es ist jedenfalls mehr Werth auf ein Vergleichen seiner Eigenschaften mit denen des auf gewöhnlichem Wege dargestellten Leukanilins zu legen. —

Sowohl die fragliche Base, als das aus Rosanilin durch Reduction mit Schwefelammonium dargestellte Leukanilin zeigten denselben Schmelzpunkt, nemlich 86°C. Durch Oxydationsmittel färbten sich beide durch Bildung von Rosanilin roth.

Ausserdem zeigten die Krystallformen der Chloride und Nitrate, so wie des Platindoppelsalzes vollkommene Uebereinstimmung. Das Letztere ist durch seine überaus zierlichen Kryställchen, von denen je drei zu einer sternblumenartigen Rosette vereinigt sind, besonders charakteristisch.

Bekanntlich entsteht das Leukanilin aus dem Rosanilin bei Einwirkung von reducirenden Agentien, nach Hinzutritt von 2 Atomen Wasserstoff.

Im vorliegenden Falle ist mir seine Bildung jedoch vollkommen räthselhaft, besonders da die erhaltene Ausbeute so bedeutend war, dass man es unmöglich als blosses Nebenproduct betrachten konnte. Am wenigsten erklärlich ist mir die beobachtete Ammoniakentwicklung, doch ist es wohl möglich, dass diese von einer Nebenreaction herrührte.

Von Farbenfabrikanten ist mir übrigens die Beobachtung mitgetheilt, dass eine zu weit gehende Einwirkung des Anilins auf Rosanilin häufig eine völlige Entfärbung des Gemisches zur Folge haben soll. Ebenso ist es bekannt, dass bei der Darstellung des Methylgrüns stets Substitutionsproducte des Leukanilins als Nebenproducte entstehen. In welcher Weise hier die Desoxydation vor sich geht, ist wohl ebenso wenig aufgeklärt, als im vorliegenden Falle, und ich muss mich daher fürs erste auf Mittheilung der blossen Thatsache beschränken.

## Nachtrag über Yaborandi.

Von H. E. Schelenz in Rendsburg.

Nachdem ich den im November-Hefte abgedruckten Artikel im Juli eingesandt, scheint sich die so zu sagen Yaborandimanie einigermassen gelegt zu haben — wohl ein Zeichen der mindestens zweifelhaften Güte der Droguen.

Ich erlaube mir heute nur noch nachzutragen, dass der Name Yaborandi, als der einer Drogue, in Deutschland sein hundertjähriges Jubiläum zu feiern berechtigt ist, wenn er auch etwas ganz Anderes bezeichnete als unser modernes Yaborandi.

A. Conradus Ernstingius schreibt wenigstens 1770 Lemgo in seinem Nucleus totius medicinae unter Jaborandi und Yaborandi, brasilianisch s. Mandragora, deren arabischer Name Yabora ist. Dass Ernsting absolut nicht unser Yaborandi meint, geht daraus hervor, dass er sagt: Das Gewächse stehet in Spanien, Creta, Gallia, Galiläa und hat die bei einiger Phantasie menschenähnlich zu nennende Gestalt der Wurzel, von der Moses im 1. Buch, 30, 14, 15, 16 berichtet haben soll.

Ueber die medicinische Wirkung ist mir leider noch keine Nachricht zugegangen und muss ich mir den Bericht darüber aufsparen.

# Ol. jecor. asell. ferratum.

Von O. Wachsmuth, Apotheker und Chemiker in Antwerpen.

Schreiber dieser Zeilen, der manche von den im Archiv mitgetheilten Vorschriften zu obigem Präparat versucht hat, giebt derjenigen den Vorzug, welche von B. Bernbeck im Juli-Hefte dieser Zeitschrift veröffentlicht ist. Er vereinfacht jedoch das Verfahren noch etwas, so dass das Sammeln und Pressen des Niederschlags von ölsaurem Eisenoxydul-Oxyd, eine zeitraubende Arbeit, ganz umgangen wird, und verfährt wie folgt:

1 Th. einer ganz heissen 10 procentigen Lösung von ferr. sulfur. pur. wird unter Umrühren in 2 Th. einer ganz heissen 5 procentigen Lösung von getrockneter Oelseife gegossen. Es bildet sich augenblicklich eine grünlich-graue harzartige Masse, Eisenseife, die sich an die Wände des Gefässes und an den Spatel ansetzt, während in der beinah klaren Flüssigkeit, die löslichen Producte der Zersetzung, nebst einem Ueberschuss von ferr. sulfur. bleiben. Die Flüssigkeit wird weg gegossen, die zähe Eisenseife unter heissem destillirten

Wasser möglichst gut durchgeknetet und ausgewaschen, und in derselben Schaale oder Kessel, in dem die Fällung vorgenommen, auf dem Dampfbade getrocknet. Die Ausbeute beträgt 85% der angewandten Oelseife. Durch allmähligen Zusatz der betr. Menge Leberthran unter Erwärmen, löst sich diese Eisenverbindung sehr leicht auf, zu einem klaren Eisenthran, von tief brauner Farbe, den man zu filtriren nicht nöthig hat. Die ganze Operation nimmt kaum 2 Stunden in Anspruch.

Die Eisenseife ist anfangs grünlich grau, oxydirt sich jedoch sehr bald an der Luft und wird braun, dieselbe Erscheinung, die man bei der Bereitung des ferr. hydricum wahrnimmt. Der Geschmack erinnert an Seife. Sie ist löslich in ätherischen und fetten Oelen, in Aether, Chloroform etc., unlöslich in Wasser, Alkohol, Glycerin etc., und hinterlässt bei der Incineration 12% Eisenoxyd. Verdünnte Salzsäure nimmt in der Wärme Eisenoxyd und Oxydul daraus auf, während klares Oel oben auf die Flüssigkeit tritt.

In Betreff des Eisengehalts des Eisenthrans variiren die Angaben und die im Handel vorkommenden Fabrikate sehr. Die Angabe, dass Thran, in dem 4 % Eisenseife aufgelöst, 1 % metall. Eisen enthalten solle, scheint mir etwas gewagt, da 4 g. Eisenseife bei der Einäscherung nur 0,479 Eisenoxyd gaben. Man müsste also, um auf einen Gehalt von 1 % metall. Eisen zu kommen, beinah das dreifache anwenden. Ein französisches Fabrikat, welches die Flasche etwa 520 g. zu 5 Francs verkauft wird, und nach der Etiquette 1 % Eisen enthalten soll, gab mir 0,35 % Eisenoxyd beim Verbrennen. Ein Präparat aus einem rheinischen Laboratorium, nach der Etiquette 0,15 metall. Eisen im Esslöffel Thran, also 1 % enthalten sollend, gab 0,24 Oxyd. Präparate durch Digestion mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat erhalten, desgl. mit ferr. hydricum, mit ferr. hydrogen. reduct. mit ferr. pulv. gaben 0,18 - 0,05 % Eisenoxyd bei der Incineration. In allen Fällen war der Thran tief rothbraun, und konnte man aus der Farbe einen Schluss auf den Eisengehalt nicht ziehen.

Eisenseife aus Talzseife dargestellt ist härter, und hat im übrigen dieselbe Farbe. Die Auflösung in Leberthran ist dickflüssiger.

# Verarbeitung des käuflichen Nickels auf reines schwefelsaures Nickeloxyd ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak.

Von A. Terreil,

Seit einiger Zeit hat die Industrie der Vernickelung (des Ueberziehens anderer Metalle mit Nickel) auf elektrischem Wege an Ausdehnung sehr zugenommen, und folglich auch der Consum der dazu erforderlichen Nickelsalze.

Zur Darstellung dieser Salze bedient man sich sonst ausschliesslich des käuflichen Nickels (der sog. Nickelwürfel), einer Legirung von Nickel, Kupfer und Eisen, nebst ein wenig Arsen.\*) Sein Gehalt an Nickel wechselt von 40 bis 90 Proc. Gewöhnlich verfährt man auf die Weise, dass man die Solution mittelst Schwefelwasserstoff vom Kupfer und Arsen, und hierauf vom Eisen, nachdem dieses wieder in Oxyd übergeführt ist, durch Ammoniak befreiet. Durch Abdampfen des Filtrats erhält man dann natürlich ein ammoniakalisches Nickelsalz, aus welchem das Ammoniak schwer wieder zu entfernen ist.

Ich empfehle dagegen folgendes Verfahren, welches einfacher und billiger ist. Man löst in Königswasser, verdunstet die Lösung zur Trockne, und nimmt wieder in Wasser auf, wobei ein wenig arsensaures Eisenoxyd zurückbleibt, was man abfiltriren kann, dessen Anwesenheit aber bei den nachfolgenden Operationen nicht hinderlich ist. In die noch warme Solution legt man metallisches Eisen (am besten kleine Nägel), ohngefähr so viel als man Nickel in Arbeit

<sup>\*)</sup> In allen von mir untersuchten Nickelwürfeln (und deren Zahl ist nicht klein) habe ich auch wägbare, häufig je über 1 Proc. betragende Mengen Kobalt und Schwefel gefunden. Wittstein.

genommen hat, und digerirt eine Zeit lang, wobei das Kupfer vollständig herausfällt. Man filtrirt nun, oxydirt das Eisen mittelst Chlor oder Salpetersäure, setzt das doppelte Gewicht des in Arbeit genommenen Nickels concentrirte Schwefelsäure hinzu, verdunstet zur Trockne, löst in Wasser, wobei gewöhnlich ein Theil des Eisens als basisches Sulphat zurückbleibt, und digerirt in sehr gelinder Wärme mit kohlensaurem Baryt, der das Eisenoxyd fällt und sich zugleich mit dessen Schwefelsäure verbindet, während das schwefelsaure Nickeloxyd unangetastet bleibt. Dadurch werden auch die letzten Spuren Arsen entfernt. Man filtrirt wieder und verdunstet zur Krystallisation.\*) (Bullet. de la Soc. chim. de Faris. Januar 1745. p. 6.).

# Analytische und toxikologische Untersuchung über die Carbolsäure.

Von E. Jacquemin.

Die Carbolsäure findet gegenwärtig vielfältige Verwendung in der chirurgischen Praxis, weniger in der medicinischen. Da sie, als eins der wichtigsten desinficirenden Mittel, auch schon im Publikum sehr bekannt und verbreitet ist, und bereits zahlreiche Vergiftungsfälle durch dieselbe veranlasst worden sind, so schien es mir geboten, ihre Erkennung und Nachweisung näher ins Auge zu fassen.

Man empfiehlt zu diesem Zweck, die betreffenden organischen Materien (Harn, Blut etc.) mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu destilliren. Wenn das Destillat den die Carbolsäure charakterisirenden Geruch besitzt, so schüttelt man es mit Aether, lässt die ätherische Flüssigkeit freiwillig verdunsten, und prüft den dabei verbliebenen Rückstand weiter mit Reagentien.

<sup>\*)</sup> Ein so dargestelltes Nickelsulphat würde immer noch den ganzen Kobaltgehalt des Rohmeterials einschliessen.  $\mathcal{W}_{\bullet}$ 

Wenn aber über die Natur des Giftes gar kein Anhaltspunkt vorliegt, so scheint es besser, das allgemeine Verfahren Dragendorff's zu befolgen, nämlich die nöthigenfalls in viel Wasser vertheilte organische Materie mit dem zehntel Volum verdünnter Schwefelsäure (1:5) versetzt einige Stunden bei etwa 50° C. zu digeriren, durchzuseihen, den Rückstand nochmals mit demselben Volum sauren Wassers zu behandeln, die vereinigten und filtrirten Flüssigkeiten zum dünnen Syrup zu verdunsten, demselben mit dem 3-4 fachen Volum starkem Weingeist 24 Stunden lang zu behandeln, wieder zu filtriren und das Filter mit Weingeist von 70 Proc. nachzuwaschen. Die weingeistige Flüssigkeit wird nun destillirt, die zurückgebliebene wässerige Flüssigkeit nach dem Erkalten in eine geräumige Flasche filtrirt, mit Petroleumäther (bei 60° siedend) versetzt, geschüttelt, der Petroleumäther abgegossen, dieselbe Behandlung noch einmal wiederholt, und der Petroleumäther auf Uhrgläser vertheilt der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Geruch des dabei verbliebenen Rückstandes, seine Eigenschaft die Haut weiss zu färben, sowie den Leim und das Eiweiss niederzuschlagen gehören ebensowohl dem Kreosot, wie der Carbolsäure an. Nicht minder unsicher ist diejenige Reaction auf Carbolsäure, welche darin besteht, dass ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspahn, nachdem er auch mit Carbolsäure imprägnirt und der Luft ausgesetzt ist, eine tiefblaue Farbe annimmt; denn nach den Erfahrungen Ritter's wird ein solcher Spahn mitunter schon durch Salzsäure allein blau oder grün.

Bromwasser, welches sehr verdünnte Lösungen der Carbolsäure gelblichweiss niederschlägt, ist gewiss sehr empfindlich dafür; allein wenn auch der Niederschlag, welcher in verdünnten Flüssigkeiten sehr langsam ensteht; eine krystallinische Structur annimmt, so ist es doch eine mehr complementäre als charakteristische Reaction.

Die Umwandlung der Carbolsäure in Pikrinsäure durch Salpetersäure ist ebenfalls eine sehr empfindliche, aber zugleich auch nur complementäre Reaction, denn mehrere andere Substanzen verhalten sich ebenso. Die Eigenschaft der Eisenoxydsalze, die Carbolsäure blau zu färben, ist eine charakteristische Reaction, auch hinreichend empfindlich, wenn man das Untersuchungsobject auf die oben angegebene Weise gereinigt und concentrirt hat, denn nach Dragendorff färbt das schwefelsaure Eisenoxyd eine Flüssigkeit, welche im C.C. nur ½ Millig. Carbolsäure enthält, noch lilablau.

Die von mir entdeckte Reaction beruhet auf der grossen Leichtigkeit, womit die Carbolsäure in erythrocarbolsaures Natron, ein blaues Salz von beträchtlicher Färbekraft, übergeführt werden kann. Versetzt man die Carbolsäure mit ihrem gleichen Gewichte Anilin und dann mit unterchlorigsaurem Natron, so entsteht eine dunkelblaue Farbe durch Bildung von erythrocarbolsaurem Natron, welche durch ihre Reinheit und Beständigkeit ausgezeichnet ist. Säuren verändern die blaue Farbe in eine rothe, in Folge des Freiwerdens die Erythrocarbolsäure, und Alkalien stellen die blaue Farbe wieder her.

Derselbe Erfolg wird vermittelst des Chlorkalks erreicht, wenn auch weniger rein, weil dann gleichzeitig ein Niederschlag entsteht und dieser die Flüssigkeit trübt. Das unterchlorigsaure Natron erhält man leicht und rasch durch Ausfällen einer Chlorkalklösung mit kohlensaurem Natron und Filtriren.

Setzt man zu 500 C.C. Wasser 1 Tropfen Carbolsäure, hierauf 1 Tropfen Anilin und dann unterchlorigsaures Natron, so tritt eine dunkelblaue Farbe ein. Wiederholt man diesen Versuch mit der Abänderung, statt 500, 2000 C.C. Wasser zu nehmen, so entsteht die blaue Farbe zwar nicht momentan, aber doch nach einer Minute und nimmt beim Stehen an Intensität noch so bedeutend zu, dass man nach Verlauf von 1 bis  $1^{1}/_{2}$  Stunden abermals 2 Liter zumischen kann, ohne dass die blaue Farbe nicht entschieden wahrnehmbar bliebe. Bis zur äussersten Grenze habe ich diese Reaction zwar nicht verfolgt, aber so viel steht fest, dass sie zu den empfindlichsten gehört, welche die Chemie aufzuweisen hat; wenigstens

ist sie 30 mal empfindlicher als die mit schwefelsaurem Eisenoxyd.

Auf die grosse Empfindlichkeit dieser Reaction gestützt, habe ich das Verfahren zur Ausmittelung der Carbolsäure bedeutend vereinfachen können, denn solche organische Materien wie Weingeist, Seife, Fette etc. stellen, wenn sie nur nicht gefärbt sind, der Entstehung der blauen Farbe kein Hinderniss in den Weg. Ich empfehle nun, folgenden Weg einzuschlagen.

Angenommen, einen Kranken der innerlich oder äusserlich mit Carbolsäure behandelt worden ist, sei zur Ader gelassen und das Blut sollte auf einen Gehalt an jener Säure geprüft werden. Da meine Versuche mit Blut angestellt sind, dem ich per 100 g. 0,01 g. Carbolsäure zugesetzt hatte, so wollen wir annehmen, dass das zu prüfende Blut ebenfalls nicht mehr Carbolsäure enthalte. 100 g. des Blutes werden mit einer Mischung von 98 g. Wasser und 2 g. Schwefelsäure versetzt. War das Blut eben erst gelassen und noch dünnflüssig, so erfolgt die Mischung mit dem sauren Wasser sehr gut; bekommt man aber das Blut bereits coagulirt, so muss man es erst in einem Porzellanmörser unter Zusatz einer Portion Sand zerreiben und dann mit dem sauren Wasser vermischen. Nach einstündiger Einwirkung bringt man das Ganze auf ein Seihetuch; die anfangs durch dasselbe mit durchgelaufenen albuminösen Materien lagern sich bald am Boden des Gefässes ab und gestatten, den grössten Theil der Flüssigkeit abzugiessen. Man versetzt diese mit ihrem gleichen Volum Weingeist von 90 % und kolirt abermals.

In Folge dieser successiven Zusätze von saurem Wasser und Weingeist befinden sich jetzt im Cubiccentimeter nur noch 25 Tausendtel Millig. oder 25 Milliontelg. Hat man 30 C.C. gesammelt, so stumpft man die Säure mit kohlensaurem Natron ab, fügt vermittelst eines Glasstabes einen Bruchtheil eines Tropfens Anilin und zuletzt unterchlorigsaures Natron hinzu. Dieses senkt sich wegen seiner grösseren Dichtigkeit nach unten, daher die Farbenveränderung in Gelb,

Grün und Grünlichblau am Boden des Glases beginnt; sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, rührt man um oder schüttelt, worauf die ganze Flüssigkeit grünlichblau erscheinen wird.

Hat man es mit Organen wie Herz, Lunge, Leber, Muskelfleisch etc. zu thun, so schneidet man etwa 100 g. davon erst möglichst klein, reibt sie dann zur weiteren Vertheilung noch mit Sand zusammen, und verfährt übrigens so, wie vorhin angegeben ist.

Wenn der mit 30 C.C. angestellte Versuch die Anwesenheit der Carbolsäure dargethan hat, so versetzt man den Rest der Flüssigkeit in einer Flasche mit Aether, schüttelt eine Zeit lang, stellt in Ruhe, giesst die obere ätherische Schicht ab, wiederholt die Behandlung mit Aether noch einmal und lässt die ätherischen Flüssigkeiten freiwillig verdunsten. Es bleibt dann die Carbolsäure in einem solchen Zustande der Concentration zurück, dass man alle bekannten Reactionen damit vornehmen und auch noch eine Probe als Corpus delicti zurückbehalten kann. Man darf übrigens, wenn man die blaue Farbe des erythrocarbolsauren Natrons hervorrufen will, niemals vergessen, die Flüssigkeit, wenn sie sauer ist, vorher mit kohlensaurem Natron abzustumpfen.

Ist hingegen der mit den 30 C.C. angestellte Versuch negativ ausgefallen, so beträgt die Quantität der Carbolsäure so wenig, dass sie jenseits der Grenze der Beobachtung liegt. und es empfiehlt sich dann, statt mit Aether, mit Petroleumäther von 60° Siedepunkt zu schütteln. Der davon erhaltene Verdunstungsrückstand giebt, wenn überhaupt eine Spur Carbolsäure zugegen, die blaue Reaction unzweifelhaft.

Soll Harn auf Carbolsäure geprüft werden, so nimmt man ohngefähr 200 g. davon in Arbeit, setzt dazu 4 g., mit 16 g. Wasser verdünnte, Schwefelsäure, lässt auf das Gemisch eine Stunde lang eine Wärme von 50° einwirken, fügt nach dem Erkalten ein gleiches Volum Weingeist von 90 % hinzu, filtrirt nach einiger Zeit und verfährt wie angegeben.

Hat man es mit Milch zu thun, so setzt man zu 200 g. derselben ebenfalls eine Mischung von 4 g. Schwefelsäure und 16 g. Wasser, erhitzt so lange, bis der Käsestoff sich völlig ausgeschieden hat, filtrirt nach dem Erkalten, behandelt mit Weingeist u. s. w.

Mir stand von einer Kuh, welche sich stark verletzt hatte und deren Wunde mit Carbolsäure behandelt worden war, die Milch zu Gebote. Um damit die charakteristische Reaction zu bekommen, genügte es schon, derselben direct 1 Tropfen Anilin und unterchlorigsaures Natron hinzuzusetzen.

Von einer carbolsaures Natron enthaltenden Seife wurde 1 g. geschabt, in ein wenig Wasser gelöst und mit Anilin nebst unterchlorigsaurem Natron versetzt, worauf in wenigen Augenblicken die blaue Farbe zum Vorschein kam. Schwefelsaures Eisenoxyd würde hier gänzlich im Stiche gelassen haben, weil es einen Niederschlag von fettsaurem Eisenoxyd erzeugt hätte.

Oel, zum Einschmieren von Maschinen bestimmt, schüttelte ich mit einem gleichen Volum Aetzkalilauge (1:20), brachte das Gemisch auf ein vorher angefeuchtetes Filter, reagirte auf die milchig abgelaufene Flüssigkeit und bekam eine sehr deutliche Bläuung. (Journ. de Méd. de Bruxelles. Juin 1874, p. 360.).

W.

## Documente zur Geschichte der Pharmacie.

Von F. A. Flückiger.

(Fortsetzung.)

51.

Taxa medicamentorum . . . . in officinis Argentinensibus prostantium. Tax und Preiss aller und jeder Artzneyen, welche in den Apotecken zu Strassburg zu finden seind .Gedruckt bei den Carolischen Erben 1647. Erlassen von Meister und Rath, dess Heyligen Reichs freyen Statt Strassburg, 30. Decbr. 1646, XXXI Seiten. (Strassburger Bibl.)

Diese nur in deutscher Sprache (mit lateinischer Nomenclatur) verfasste Taxe bietet unter anderem dar: Gutta gemu, Terebinthina Belgica neben T. Veneta, Nux moschata condita indica, Sal Saturni.

52.

In dem oben sub No. 34 genannten Bande des British Museum findet sich auch eine Taxe der Stadt Basel vom Jahre 1647. Wie in sehr vielen anderen ähnlichen Verzeichnissen aus diesen Zeiten steht hier auch Radix Hyoscyami; ferner Rosenöl, das Quintlein zu 4 Gulden, dann Balsamum indicum album, Balsamum peruvianum, Balsamum indicum siccum "in der Kürbsen." Jeder dieser Balsame ist zu 13 Schilling das Loth taxirt —. Nach Hanbury's Meinung\*) wäre unter dem erstgenannten der Harzsaft zu verstehen, welcher in den Hülsen des Perubalsambaumes die Cotyledonen umgibt, aber im Hinblicke auf mehrere später zu besprechende Taxen könnte Balsamum indicum album hier auch wohl Copaivabalsam bedeuten. Um die Zeit dieser Baseler Taxe war Copaivabalsam schon bekannt, z. B. in Pharmacopoea Amstelredamensis, Editio sexta, 1636 neben Balsamum Peruvianum album und nigrum als Balsam. Copa. yvae aufgeführt und ferner wird Copaiba, als Wundbalsam. auch genannt in Caspar Barlaeus, Brasilianische Geschichte. Cleve 1659. (Vorrede Ambsterdam 1647). p. 381. Sei dem wie ihm wolle, so dürfte das in derselben Taxe genannte Balsamum indicum siccum in Kürbis wohl auf Tolubalsam zu beziehen sein; eine frühere ausdrückliche Nennung desselben in der pharmaceutischen Praxis ist mir nicht vorgekommen.

53.

Dess H. Reichs-Statt Ulm erneuerter Tax. . . . Ulm 1648. 96 S. (Göttinger Bibl.)

Erwähnenswerth sind z. B.:

Balsamum Indicum durum. Balsamum Indicum album. Balsamum Peruvianum. Oleum Rosarum destillatum, ein Quintlein

<sup>\*)</sup> Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. p. 184.

2 Gulden, Ol. Cinnamomi Quintlein 3 Gulden, Ol. Terebinthinae 1 Kreuzer.

Der erstgenannte Balsam wohl Tolu?

54.

Verneuerte Gesetz, Ordnung und Tax eines . . . . . . Raths dess heil. Reichs Statt Nürnberg 1652. 47 Bl. (Göttinger Bibl.)

Baccae Smilacis asperac. Faecula Agarici - ein wunderbares Praeparat, da in Agaricus kein Stärkemehl vorhanden ist! Smilaxbeeren sind mir sonst in der Fachliteratur nirgends begegnet.

55.

Ernewerter Tax und Wirdigung .... in denen Apotheken des Nieder- und Ober-Fürstenthumbs Hessen Casselischen Theils..... Cassel 1656. 112 S. (Göttinger Bibl.)

Amomum racemosum verum. Balsamus indicus niger seu peruvianus, Balsamus mexicanus, indicus albus (Copaiva?). Gummi Guttae, Gemou de Peru, Gamandrae, Ein starker purgierender Safft auss dem Königreich Patavo in Ost-Indien. Gummi Guajaci. Gummi Copal. Radix Angelicae Styriacae (vergl. unter No. 13). Radix Galappae seu Jalappae, schwartz Mechoacannewurtzel. Flores Benzoini. Succolata (Chocolade) indica praeparata.

Die an der Spitze genannten Cardamomensorte besteht aus den Fruchttrauben des in Hinterindien und den Sundainseln einheimischen Amomum Cardamomum L. Diese schon oben erwähnte Sorte, die jetzt längst nicht mehr nach Europa kommt, ist abgebildet in Guibourt, Hist. des Drogues simples, Ausgabe von Planchon II. (1869) 215. Fig. 385.

Chocolade verdankt, wie diese Taxe zeigt, ihre Verbreitung auch zum Theil der Pharmacie.

56.

E. L. und hochweisen Raths der Kays. freyen und des h. Reichs Stadt Nordthausen . . . . Apotheken Ordnung und Taxa 1657. 190 S. (Göttinger Bibl.)

Folgende Artikel fordern zur Besprechung auf: Radix Angelicae domesticae Stetinensis, Bohemicae (vergl. sub. No. 13) Radix Ellebori nigri Styriaci. Radix Sarzae, Sarsaparillae, Smilacis asperae, Peruvianae. Herba Theae. Fructus Balsami indici. Catechu, seu terra peregrina Japponica, colore purpureo. - Im Anhange unter den grossen Preisschwankungen ausgesetzten Drogen: Piper aethiopicum. Zinziber Belletinum und Zinziber Dominicum (St. Domingo).

Dass hier Früchte des Balsambaumes (Myroxylon Pereirae?) genannt werden, könnte freilich die Ansicht stützen, dass von diesen Hülsen "Balsamum indicum album" abstamme. - Auffallend dass hier dem Catechu Purpurfarbe zugeschrieben wird; man könnte an Kino zu denken versucht sein. - Erklärung der Ingwer-Sorten in Pharmacographia 575.

Dem Thee hier in der Taxe einer norddeutschen Stadt zu begegnen ist recht auffallend, da dessen eigentliche Einfuhr in Europa erst etwa 1660 durch die Holländer begann, obwohl allerdings die erste Bekanntschaft der Europäer mit dem Thee hundert Jahre weiter zurückgeht.

57.

Gleichzeitig mit No. 12 hatte ich auch das folgende Actenstück zur Einsicht erhalten:

Consignatio omnium tam simplicium quam compositorum galenice et chymice praeparatorum medicamentorum in officina pharmaceutica pro tempore Joannis Schipperi prostantium. 1657. Mscpt. im Archiv der Stadt Esslingen.

Stoff zu weitern Erörterungen läge etwa in folgenden Drogen dieser "Consignatio:"

Blatta byzantina, nebst et vulgaris. 37 andern Stoffen! Cortex Cassiae ligneae ve- tula). rae.

"Animalium partes" | Flores Chamomillae romanae

Cassia in Siliquis (Cassia fis-

Balsam. Peruvianum.

Flores Benzoi. Faeculae: Aronis, Bryoniae, Iridis florentinae, Iridis nostratis, et Paeoniae. Gutta gamandri (Gutti). Glandes (sc. Quercus). Tribuli aquatici (Früchte von Trapa natans L.) Indicae nuces. Vomicae nuces. Sebestenae (Früchte von Cordia Myxa L.) Tabacum indicum. Saccharum Canariense.

Saccharum Melitense.

Penidii.

Candis album. Torna solis.

50 Olea destillata, darunter neben Oleum antimonii --Oleum Angelicae, Absinthii, Arantiorum, Ammoniaci, Anisi, Carvi, Cumini, Cinnamomi, ligni sancti (Guaiak), Menthae, Rosarum, Sabinae, und manche empyreumatische Oele.

Die merkwürdigste Droge dieses Inventars ist wohl Blatta byzantina. Unter diesem Namen, welcher sich nicht etwa auf Byzanz, sondern auf eine ähnlich benannte nordafricanische Localität bezieht, oder auch unter der Bezeichnung Unguis odoratus verstand man schon im Alterthum orientalische Muscheln, vorzüglich aus dem Genus Murex, auch wohl Strombus. Frisch scheinen sie wohlriechend zu sein, daher sie in der That als eines der zahlreichen Räucherungsmittel gebraucht wurden. So schon, unter dem Namen Schecheleth, bei dem althebräischen Rauchopfer;\*) bei den Griechen hiessen sie Onyx. Es würde zu weit führen, die Geschichte dieser wunderlichen Droge zu verfolgen, \*\*) welche zu meiner Ueberraschung auch unter den 1873 vom Dahlak-Archipel im Rothen Meere an die Wiener Ausstellung gesandten Arzneistoffen getroffen wurde. Ich besitze sie anderseits auch aus indischen Bazaars - ein Beispiel mehr von der ausserordentlichen Beständigkeit uralter Gebräuche im Orient.

<sup>\*)</sup> Haneberg, die religiösen Alterthümer der Bibel. 1869. 424.

<sup>\*\*)</sup> Weitere Nachrichten bei E. Winkler, Real-Lexikon der med. pharm. Naturgeschichte und Rohwaarenkunde I. (Lpzg. 1842). 94; auch Pomet, Histoire générale des drogues 1694. II, livre 2. fol. 107.

Ein immer wiederkehrendes Vorurtheil, das sich gleichfalls weit zurück verfolgen liesse, liegt auch in den hier genannten 5 Sorten Faeculae; man nahm in dem Stärkemehl verschiedener Pflanzen eigene Kräfte an, wie es im Grunde heute noch im Betreff des Arrow-root der Fall ist. So wurden, wie es auch mit andern Drogen geschah, die Amylumsorten immer in der Vierzahl oder Fünfzahl, stets von denselben Pflanzen, gehalten.

#### 58.

Des hochw. durchl.... Herrn Augusti postulirten Administratoris des Primat- und Ertz-Stiffts Magdeburg . . . . Apothecken-Ordning und .... Taxa, welche in ihrer fürstl. Durchl. Stadt Halle nöthig erachtet . . . . . 1658. 56 S. (Göttinger Bibl.) - Die von Scherer angeführte Halle'sche Taxe von 1643 habe ich nicht gesehen. Die vorliegende bietet folgendes Synonym der Jalape: Mechoacanna nigra Chelape.

# 59.

Eine Taxe von Rostock von 1659, zusammengebunden mit der unter Nr. 34 angeführten Schweinfurter Taxe, konnte ich nicht mit Musse durchmustern.

#### 60.

Auf Veranstaltung der Handels- und Gewerbekammer in Prag hatte man 1873 an der Wiener Ausstellung auch Beiträge zur Geschichte der Preise vorgeführt, worüber der Secretär jener Kammer, Dr. Edmund Schebek, in einer eigenen Schrift: Geschichte der Preise. . . . . Katalog. . . Prag 1873. 134 S. berichtet hat. Unter den damals in Wien aufgelegten Quellenwerken nennt Schebek handschriftliche Beiträge zur Geschichte der Pharmacie von Ernst Ebenhöch, Apotheker in Neuhaus in Böhmen, welche seither Eigenthum der Prager Universitäts-Bibliothek geworden sind. Infolge gütigen Entgegenkommens des Verfassers selbst, dann des Herrn Dr. Schebek und der Prager Bibliotheksbehörde einerseits und durch gefällige Vermittelung des Oberbibliothekars der Strassburger Bibliothek, Herrn Prof. Barack, anderseits ist es mir ermöglicht worden, die ungemein fleissige Arbeit des Herrn Ebenhöch mit Musse zu durchblättern. Dieselbe bildet einen gewaltigen Folianten, 50 C.-M. hoch und 34 C.-M. breit, 736 schön geschriebene Seiten auf vorzüglichem stärkstem Papier, betitelt:

"Die Arznei-Taxen in Böhmen sammt der ältesten Apotheker-Ordnung vom Jahre 1592, als Beitrag zur Geschichte der Preise, der Heilkunde und des Apothekerwesens übersichtlich zusammengestellt und mit erläuternden Bemerkungen versehen von Ernest Ebenhöch, Apotheker zu Neuhaus in Böhmen, 1873." Den Anfang macht eine

Apotheker-Ordnung, wie sie beim Verkaufe der verschiedenen Arzneimittel sowohl in den Apotheken der löblichen Städte Prag's als auch in allen andern Apotheken des Königreichs Böhmen zu beobachten und zu halten wäre, in kurzer Uebersicht zusammengestellt und dem hochansehnlichen und hochgeehrten Herrn Bürgermeister und dem Rath der Altstadt Prag am Freitage nach dem Gedenktage des heil. Philipp & Jakob 1591 zusammengestellt von Adam Zaluzansky von Zaluzan, über diesen hervorragenden Mann vergl. Sachs, Geschichte der Botanik 1875. 411. Dr. d. Arzneikunst & Prof. an der Prager Akademie. 1592.

Daraus ist für die damalige Zeit bemerkenswerth folgende Bestimmung:

§ 46. "Blei, welches stets der Zinnsubstanz der Gefässe beigemischt wird, so wie auch das Kupfer den Menschen schädlich und giftig, . . . . . so müssen Medicamente, wenn sie sich in solchen Gefässen vorfinden sollten, sofort confiscirt und weggeschüttet werden."

Hauptbestandtheil der Ebenhöch'schen Arbeit ist die übersichtliche Zusammenstellung der Arznei-Taxen aus den Jahren 1659. 1699. 1737. 1775. 1822. 1836. 1854. 1869, welche bis 1757 von der Prager medicinischen Facultät für Böhmen, diejenigen von 1775 und später aber von der Kai-

serlichen Regierung für ganz Oesterreich erlassen worden sind.

Es liegt nicht in meiner Absicht, diese verdienstliche Zusammenstellung weiter auszubeuten; ich beschränke mich auf einige Notizen daraus, welche im Zusammenhange mit meinen bis jetzt vorgetragenen Erörterungen stehen. Die Bedeutung des Ebenhöch'schen Werkes selbst wird erst zur Anerkennung gelangen, wenn es einmal gedruckt vorliegt. Ein besonderes Interesse gewährt es schon dadurch, dass es auf den ersten Blick das Auftauchen und Wiederverschwinden mancher Drogen vor Augen führt. So z. B. finde ich

Roob Myrobalanorum in Taxen von 1659 bis 1737.

Caryophylli conditi 1659.

Nuces Indicae conditae 1659.

Oleum Sesami 1659 — 1737.

Oleum Amygdalarum und Ol, Olivae erst mit 1737.

Oleum Crotonis erst 1854.

Aqua Lauro-Cerasi 1872.

Aqua Amygdalarum amararum 1836.

Spiritus vini rectificatus 1659.

Oleum Benzoini 1659 - 1775:

Oleum Rosarum verum 1659, 1 Dr. zu 1 Gulden.

Oleum Savinae 1659.

Acetas morphii 1836.

Balsamum indicum nigrum 1659, Balsamum Tolu 1757.

Herba Cochleariae 1659.

Herba Digitalis fehlt bis 1822, während Herba Gratiolae schon 1659 figurirt.

Spica vulgaris, Sp. indica, Sp. celtica 1659 - 1737.

Radix Hyoscyami 1659 - 1737, ebenso Radix Mandragorae; dagegen findet sich

Radix Belladonnae in keiner dieser Taxen.

Semen Sesami 1659 - 1737.

Semen Lycopodii 1737, Semen Sabadillae 1737.

Cortex Mezerei 1699 (Leipziger Taxe 1669).

Cortex Chinae chinae 1699, Cortex Cascarillae 1737.

Gutta Gamandrae vel Gutta jemou seit 1659.

Pix graeca Colophonium 1659.

Gummi Tragacanthae in sorte 1659: Loth 4 Kreuzer.

" , elect. " , 8 Cera alba Veneta

Crocus orientalis (kein Preis für 1659).

" austriacus 1659 Loth fl. 1. 12 kr.

Dentes Castoris 1659.

Castoreum anglicum seit 1737.

Cerussa Veneta 1659.

Lapis de Goa compl. 1737. (Ein falscher, nachgemachter Bezoar).

Lapis infernalis 1737 (unter den Mineralen!)

Antherae Liliorum und Antherae Rosarum 1737.\*)

Farina teredinum e ligno, Wurmmehl 1737!

Glandium cupulae 1737.

1699—1729 Aqua Regis Ferdinandi, wirksames Fiebermittel (!), Wasser über Salpeter destillirt.

Radix Ninzi, seu Ninci, s. Ninsing 1737,\*\*) Loth fl. 30!

Sperma ceti 1659, Loth fl. 1. 12; der hohe Preis des letztern erklärt sich, nach des Bearbeiters (Ebenhöch) Ansicht, durch den Umstand, dass damals der Pottwal nicht gefangen, sondern der Walrath nur von gestrandeten Walen gesammelt wurde. — In der frühesten Schrift über diese Droge, der 1565 von Conrad Gesner in Zürich herausgegebenen Monographie des 1544 verstorbenen Valerius Cordus, betitelt: "De Halosantho seuspermate ceti" wird Walrath z. B. aus dem Nil erwähnt, nicht aber die Gewinnung desselben aus dem Pottfische selbst. Cordus scheint

<sup>\*)</sup> Otto Brunfels, Reformation der Apoteken, Strassburg 1536. p. XVIII: Semen Rosarum quod antheram vocant, also nicht etwa Staubbeutel. — Vergl. auch Frankfurter Liste. p. 31. No. 188.

<sup>\*\*)</sup> Wurzel der in China und Japan einheimischen Umbellifere Sium Ninsi Thunberg; Pflanze und Wurzel sind abgebildet in der Düsseldorfer Sammlung offizineller Pflanzen und weitere Nachrichten darüber zu finden in Geiger-Dierbach's Pharm. Botanik, II. (1840). 1326,

zuerst den Walrath zu Salben verwendet zu haben, spricht jedoch von demselben wie von einer keineswegs neuen Substanz.

Das vorige Jahrhundert hat schon ein der Ebenhöchschen Zusammenstellung ähnliches Unternehmen aufzuweisen in der Taxa pharmaceutica universalis, Nürnberg 1747 bei Stein & Raspe. Dieser Anhang zu Schröder's Arznei-Schatz, Nürnberg 1748, enthält nämlich eine Zusammenstellung der Taxen von Augsburg, Brandenburg, Braunschweig, Frankfurt, Leipzig, Nürnberg, Prag, Ulm, Wien und Würtemberg; leider hat der Herausgeber unterlassen, die Data dieser Taxen anzugeben. Seine höchst umfangreiche Arbeit, über 100 eng gedruckte Folioseiten, darf hier nicht ungenannt bleiben und würde im einzelnen zu mancherlei Vergleichungen Stoff bieten.

Am Schlusse des Ebenhöch'schen Manuscriptes haben einige Rechnungen von Prager Apothekern aus dem XVII. Jahrhundert Aufnahme gefunden, die nicht ohne Interesse sind. So besonders eine Rechnung von 1630 bis 1638 für die Fürstin Polyxena von Lobkowitz, geb. von Bernstein, 961 Gulden 49 Kr., laut einem amtlichen Auszuge von 1650 aus den Büchern des Apothekers Matthias Zawadovius zum Schwarzen Adler in Prag. Goldchloridlösung, Aurum potabile, spielte eine ansehnliche Rolle in dieser Arzneilieferung. Der Gläubiger erhielt 1633 bis 1645 zu verschiedenen Malen Getreide und Wein an Zahlung.

61.

E. E. hochw. Raths der Stadt Budissin verneuerte Ordnung und Taxa der Apotheken allda. 1660. 125 S. (Göttinger Bibl.)

Herba Rosae Hierochonticae; der Preis wurde nach der Grösse bestimmt und ist hier nicht ausgeworfen. Terra Indica, Indianische Erde, Orlian. - Jerichorose, Marienrose, Rosa Hierochontica, hiess die höchst eigenthümlich aussehende einjährige kleine Crucifere Anastatica hierochuntica L., welche an dürren sandigen Stellen Palästinas, Aegyptens und

Syriens wachsend, die Aufmerksamkeit abergläubischer Pilger auf sich zog. Nach dem Verblühen wirren sich nämlich die blattlosen ästigen Stengel und die sonderbar aussehenden Schötchen zu einem sehr dichten faustgrossen Knäuel zusammen, welcher sich in Wasser gelegt ausbreitet und wohl geeignet ist, religiöser und medicinischer Einbildungskraft als Anhaltspunct zu dienen. So gerieth dieses Kraut auch in den Bereich der Pharmacie, bildete aber doch wohl eine sehr seltene Droge, die mir in andern Taxen nicht aufgestossen ist.

Bezeichnend für jene Zeit ist es, dass Anastatica hierochuntica mit den Fruchttrauben von Amomum Cardamomum (vgl. oben unter No. 55) zusammen geworfen werden konnte. Brunfels in seiner "Reformation der Apotecken" 1536. pg. XXVII, hatte deshalb "unsere Appotecken mit disen unbekanten dingen unbekümert lassen wöllen, biss disem handel weitter ausstrag geschicht."

#### 62.

Neu Revidirte Apothecker-Ordnung und Taxa im Fürstenthumb Lignitz. 1662. 86 S. (Göttinger Bibl.) Eine mit bemerkenswerther Sorgfalt zusammengestellte Taxe. Während sonst nur Mechoacanna genannt wird, erscheint hier daneben auch Radix Jalapae, pg. 81 in der auffallenden, in vielen andern Taxen auch vorkommenden Schreibweise Gialapa, - Für Herba Schak, den chinesischen Thee (eine Handvoll mit 15 Gulden! taxirt), wagt die Taxe keine Uebersetzung (vergl. No. 56.).

#### 63.

Helmstädtischer Apotheken Taxt und Verzeichnüss aller Medicamenten so in der Fürstl. Julius-Universität und E. E. Rahts Apotheken daselbst verhanden. . . . . Helmstadt 1663. 82 S. (Göttinger Bibl.).

Diese Taxe der damals durch eine gute medicinische Facultät ausgezeichneten Universitätsstadt bietet für unsere nächsten Zwecke nichts erwähnenswerthes, als etwa nachstehende Drogen: Radix Angelicae nostratis, wilt Angelickenwurzel (Angelica silvestris) und Radix Angelicae Brisgoicae, recht Angelickenwurzel. Mechoacanna nigra seu Gialappa und resina ejus.

#### 64.

Taxa und Ordnung der Apotecken dess hochw. Fürsten und Herrn H. Johann Philipsen, dess h. Stuels zu Mäyntz Ertzbischoffen, Bischoffen zu Würtzburg..... Wie solche in dem Bistumb Würtzburg ins künftig gehalten werden solle. Würtzburg 1663. 81 S. (Münchener Hof- und Staats-Bibliothek).

Herba Nicotianae, Lauss- oder Tabakkraut, Nux vomica, Lignum Sassafras, Oleum Rosarum destillatum neben Oleum ligni Rhodii (von Convolvulus scoparius L.) mögen hier genannt werden. — Chinarinde, welche um diese Zeit in England aufzutauchen begann, fehlt noch in dieser Taxe.

Oellinger'sche Taxe aus Nürnberg von 1663 siehe unter No. 80.

#### 65.

Dess H. Reichs-Statt Ulm ernewerter Tax aller Artzneyen, welche daselbsten in den Apothecken gefunden werden. 1664. 111 S. (K. öffentl. Bibl. zu Stuttgart).

Radix Angelicae Styriacae neben Rad. Angelicae silvestris. Semen Lycopodii. Gummi Gamandrae, Guttae gemou, Gummi de jemou. Manna calabrina. Oleum Rosarum destillatum 1 Quintlein 2 Gulden. Cortex Chinae nicht genannt. — Balsamum indicum durum. Herba Theae 1 Loth 32 Kreuzer. — Lycopodium scheint nicht viel früher in die Apotheken Eingang gefunden zu haben.

#### 66.

Eine Quedlinburger Taxe von 1665, zusammengebunden mit den unter No. 34 und No. 59 genannten Taxen hat mir, bei allerdings etwas eiliger Durchsicht im British Museum, nichts auffallendes ergeben.

67.

Ernewerte Apotkeken-Ordtnung . . . . und Taxa eines edeln, ehrenvesten, hochweisen Raths der . . . Stadt Bremen. 1665. 92 S. (Göttinger Bibl.).

Fructus Cappares, aceto conditi. Herba Hyoscyami albi und Semen Hyoscyami albi; bei Radix Hyoscyami steht keine nähere Bezeichnung. Baccae Lauri longae et rotundae müssen des billigen Preises wegen doch wohl Lorbeeren sein Resina Agarici. Gummi (Resina) Jalapae. Unter den ausgepressten Oelen: Oleum Palmae, 3 Gr. das Loth, der gleiche Preis wie bei Ol. Papaveris, Ol. Amygda larum, Sesami. Eine frühere Notiz über pharmaceutische oder sonstige Anwendung des Palmöles ist mir nicht erinnerlich. Die Pharmacie darf also wohl auch einen Antheil an der Einführung dieses jetzt so äusserst wichtigen Handelsartikels in Anspruch nehmen; immerhin jedoch unter dem Vorbehalte, dass es sich hier wirklich um Palmöl handle und nicht etwa um Ricinusöl, welches auch wohl Oleum Palmae Christi hiess.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

# B. Monatsbericht.

# Verhalten des übermangansauren Kalis beim Glühen.

Rammelsberg hat die Angaben verschiedener Chemiker z.B. Gmelin über die Menge Sauerstoff, die Kaliumpermanganat beim Glühen abgiebt, durch neue Bestimmungen rectificirt. Nach ihm giebt KMnO4 15.2% of  $(^3/_8$  des Gesammtgehaltes = 40.5%0 ab;  $2\,\mathrm{KMnO4} = \mathrm{K}^2\,\mathrm{Mn}^2\,\mathrm{O}^5 + \mathrm{O}^3$ . Der braunschwarze 84.8% betragende Rückstand ist Mangansuperoxydkali und zerfällt durch Wasser in freies Kaliund ein saures Salz nach der Formel

 $5 \text{ K}^2 \text{ Mm}^2 \text{ O}^5 = 2 \text{ K}^2 \text{ Mm}^5 \text{ O}^{11} + 3 \text{ K}^2 \text{ O}.$ (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 232. 1875.). C. J.

#### Brüchigwerden der Drähte.

In der Drahtzieherei glüht man die dickeren Drähte, bevor man sie weiter auszieht, aus, um ihnen die nöthige Dehnbarkeit zu geben und reinigt sie dann mit verdünnter H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>. Hierbei kommt es häufig vor, dass sie ganz brüchig werden. Sie enthalten dann, wie D. Sévoz beobachtet hat, eine gewisse Menge eines brennbaren Gases (Wasserstoff oder Kohlenoxyd?) eingeschlossen, welches sich entwickelt, sobald man den Draht durchbricht und das Ende in H<sup>2</sup>O taucht. Bleiben solche Drähte 8 Tage an der Luft liegen, so verlieren sie das eingeschlossene Gas und werden wieder dehnbar. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 1644. 1874.).

#### Wasserstoffeisen.

Cailleret theilt folgende Eigenschaften des Wasserstoffeisens mit, welches wohl keine bestimmte Verbindung, sondern eine dem Kohlenstoff und Eisen analoge Vereinigung ausdrückt.

Wird eine neutrale Eisenchlorürlösung unter Zusatz eines Ammoniaksalzes durch einen galvanischen Strom zersetzt, so sammelt sich am negativen Pole das metallische Eisen in glänzenden, zerbrechlichen und dennoch so harten Wärzehen, dass es Glas ritzt. Abgewaschen entwickelte es unter Wasser oder unter anderer Flüssigkeit Blasen von reinem Wasserstoff und verliert ebenfalls an der Luft einen Theil seines eingeschlossenen Wasserstoffs.

Ein Vol. Eisen enthält je nach dem die Lösung verdünnt und die Säule stark war:

Mit einem glühenden Körper in Berührung gebracht, umgiebt das aus dem Eisen entweichende und brennende Wasserstoffgas das Metall mit einer leichten Flamme und hat die Eigenschaft verloren, Wasserstoff wieder aufzunehmen, wie es das Palladium unter verschiedenen Umständen thut.

Dieses galvanische Eisen lässt sich leicht pulvern, nimmt aber, wenn es erhitzt wurde, eine gewisse Dehnbarkeit wieder an. Seine magnetischen Eigenschaften sind sehr abweichend von denen des Eisens. Nimmt man die magnetische Kraft des nicht magnetischen Wasserstoffeisens als Einheit an, so ist die des magnetischen Wasserstoffeisens = 2,600 und die des Wasserstofffreien Magneteisens = 1,610. Demnach verhalten sich die magnetischen Kräfte des Eisens in diesen 3 Zuständen unter sich wie die Quadrate der Anzahl Schwingungen, welche eine freie Magnetnadel in einer Minute macht, wenn sie von einem Platindraht, welcher mit galvanischem Eisen überzogen und unter den 3 verschiedenen Zuständen innerhalb der Axe und in einer gewissen Entfernung von einer ihrer Spitzen angebracht wird, aus dem Gleichgewicht gebracht wird. (Répert. de Pharmacie. Tome III. Avril 1875. p. 229.). Rl.

#### Analysen von Stahl.

H. Sturm hat 3 Proben Bessemerstahl A, B und C der Hüttenverwaltung Blesit in Kärnthen untersucht, Eschka und Lill Martinstahl-Proben D und E aus Neuberg in Schlesien.

B.

TE.

			٠.	20,			
Kohlenstoff	0,290	0,350	0,290	0,303	0,165		
Silicium	0,031	0,247	0,059	0,010	0,023		
Phosphor	0,055	0,049	0,056	0,045	0,062		
Schwefel	0,052	0,027	0,011	0,006	0,013		
Kupfer	g€	eringe S	0,075	0,076			
Mangan	0,200	0,580	0,170	0,290	0,044		
Kobalt und Nickel				0,030	·		
Eisen (aus dem Ab-							
gange)	99,372	98,747	99,414	99,241	99,617		
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.		
(Berg - und Hüttenmännisches Jahrbuch 1874, 392. Dingl.							
Polyt J. Bd. CCXIV. 495.). Kr.							

# Coërcitivkraft verschiedener Stahlsorten.

Aus den Untersuchungen von Trève und Durassier geht hervor, dass die Coërcitivkraft eines Stahls um so grösser, derselbe also um so besser zur Herstellung von Magnetnadeln geeignet ist, je mehr Kohlenstoff er enthält und je stärker er bei gleichem Kohlenstoffgehalt gehärtet ist. Ueber 1,15 % kann der Kohlenstoffgehalt nicht gesteigert werden, da sonst der Stahl ein genügendes Härten nicht mehr erträgt. In den grossen Eisenwerken von Creusot be-

nutzt man zwei Methoden, um rasch die Zusammensetzung einer bestimmten Stahlsorte und damit ihre besondere Brauchbarkeit für diesen oder jenen Zweck zu ermitteln. Man lässt entweder auf die in Feilspähne verwandelte Probe des fraglichen Stahles bei einer genau regulirten Temperatur concentrirte Salpetersäure wirken, wobei eine organische Verbindung entsteht, deren Färbung um so intensiver ist, je mehr verbundener Kohlenstoff in dem Stahl sich befindet. Oder man führt durch Behandlung mit einer Quecksilberchloridlösung nach der eleganten von Boussingault angegebenen Methode das Eisen in eine lösliche Chlorverbindung über, wobei der Kohlenstoff zurückbleibt, gemengt mit Quecksilberchlorür, reducirtem Quecksilber und Silicium. Dieser Rückstand wird gewaschen, getrocknet, gewogen, durch Erhitzen im Wasserstoffstrom von den beigemengten Quecksilberverbindungen befreit, abermals gewogen, sodann der Kohlenstoff mit Hülfe eines Sauerstoffstroms und Kupferoxyds im Verbrennungsrohr in Kohlensäure übergeführt und als solche in bekannter Weise bestimmt. Da nach dem erst beschriebenen Verfahren nur der chemisch mit dem Eisen verbundene Kohlenstoff. nach dem zweiten der gesammte Kohlenstoff einschliesslich des beigemengten Graphits gefunden wird, so erhält man die Menge des letzteren durch einfaches Abziehen des erst gefundenen verbundenen Kohlenstoffs von der mit Hülfe der zweiten Methode ermittelten Gesammtmenge desselben.

Zur Bestimmung der bei diesen Untersuchungen benutzten höheren Wärmegrade diente das elektrische Pyrometer von Siemens, welches auf die Thatsache sich gründet, dass der Leitungswiderstand, welchen ein elektrischer Strom in einem Metalldraht erfährt, mit dessen Temperatur in einem bestimmten und bekannten Verhältniss wächst, so dass aus der Abschwächung des Stroms die Temperatur unmittelbar und genau berechnet werden kann. (Annales de Chimie et de Physique. V. Serie. Tome V. pag. 266 u. 273.).

Dr. G. V.

#### Ueber die Entstehung des Cämentstahls.

Boussingault hat die Vorgänge bei der Gewinnung von Cämentstahl, welcher bekanntlich durch Erhitzen von Schmiedeeisen in Kohlenpulver hergestellt wird, nach allen Seiten hin zu erforschen gesucht und ist dabei zu der Ueberzeugung gelangt, dass nicht das in gewisser Menge sich aller dings auch bei der Operation bildende Kohlenoxydgas es ist, welches die Stahlbildung vermittelt, sondern dass bei der angewendeten ziemlich hohen, jedoch den Schmelzpunkt des Schmiedeeisens nicht erreichenden Temperatur eine directe Verbindung zwischen den beiden festen Körpern Eisen und Kohle stattfindet. Erst nachdem diese erfolgt ist, tritt ein Schmelzen des Productes, des Stahls, ein. Je besser die Qualität des Gussstahls in technischer Hinsicht, um so geringer ist sein Schwefelgehalt. Phosphor kommt fast nie, Mangan und Silicium kaum zu  $\frac{1}{10}$   $\frac{0}{0}$  darin vor. (Annales de Chimie et de Physique. V. Serie. Tome V. pag. 145.). Dr. G. V.

#### Zur Kenntniss des Indiums.

Baier schlägt, um reines Indiumoxyd aus der Freiberger Zinkblende vortheilhaft darzustellen, ein Verfahren vor, welches sich auf die Eigenschaft der löslichen Indiumsalze, beim Kochen mit Natronbisulfit vollständig gefällt zu werden, gründet.

Eisen, Blei und Kupfer, welche vorher noch nicht vollständig entfernt waren, werden unter diesen Verhältnissen nur unvollständig gefällt.

In schwefliger Säure löst sich das Indiumsulfit, Bleisulfit bleibt zurück und andere Unreinheiten werden durch Abfiltration und Aufkochen entfernt; es entweicht schweflige Säure und Indiumsulfit bleibt rein zurück.

Es ist ein basisches Sulfit, dessen Zusammensetzung folgende Gleichung ausdrückt =  $(SO^3)^3 J_{H^2} + J_{H^2} O^3 + 8 H^2 O$ .

Zur Bereitung anderer Indiumsalze kann es verwandt werden, in Säuren löst es sich leicht unter Entwickelung von SO<sup>2</sup> auf. Bei 100° verliert es 3H<sup>2</sup>O; von 100° bis 260° verliert es alles Wasser. Bei 280° fängt es an etwas SO<sup>2</sup> zu verlieren und lässt rothglühend gemacht ein graugefärbtes Oxyd zurück, weil etwas Indium reducirt wird.

Verf. versuchte salpeters. Indium zu erhalten, indem er Chlorindium zu einer salpeters. Kalilösung setzte. In der Kälte blieb die Lösung blau, gekocht bildete sich ein weisser Niederschlag von Indiumoxydhydrat = Jn<sup>2</sup> O<sup>3</sup>, 3 H<sup>2</sup> O und salpetrige Säure wurde frei. (The american Chemist. May 1875. No. 59. p. 401.). Bl.

#### Cadmiumkrystalle

erhielt Herm. Kämmerer bei der Destillation des Metalles im Wasserstoffstrome. Es waren regelmässig ausgebildete, silberweisse Krystallindividuen von auffallend starkem Lichtbrechungsvermögen. Die Formen scheinen reguläre Oktaëder, Dodekaëder und flächenreichere Combinationen des regulären Systemes zu sein. Die Darstellung geschieht einfach durch Erhitzen von Kadmiumstücken in einem schwer schmelzbaren, etwa 40 Cm. langen, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre, welches ein starker Wasserstoffstrom durchströmt. Das Kadmium verdampft und verdichtet sich an den kalten Stellen des Rohres in vielen kleinen und grossen Tropfen, von denen ein jeder beim Erkalten zu einem isolirten Krystalle erstarrt. (Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1724. 1874.).

#### Krystallisirtes Schwefelblei.

Zur Darstellung dieses Präparats verfährt man am besten folgendermaassen: Man schmilzt ein inniges Gemenge von 1 Theil trocknem Schwefelblei, 6 Th. reiner trockner Pottasche und 6 Thl. Schwefel in einem etwas geräumigen, bedeckten Porzellantiegel über der Gebläselampe so lange, bis die Masse bei heller Rothgluth in gleichmässigen Fluss gekommen ist. Die erkaltete Masse wird mit Wasser erschöpft, wobei das Schwefelblei als ein bläulichgraues, vollkommen gleichmässiges Krystallpulver zurückbleibt; das spec. Gew. desselben wurde zu 6,77 gefunden, also erheblich geringer als das des Bleiglanzes, welches bekanntlich 7,3—7,6 beträgt. (Journ. f. pract. Chem. 11,89.).

#### Ueber die spontane Zersetzung einer Bleilegirung.

August Vogel erhielt aus dem Münzkabinet der Universität München Münzabgüsse, die eigenthümliche Veränderungen zeigten. Einige dieser dunkeln, beinahe schwarzen Abgüsse waren an einzelnen Stellen mit Oxydationsexcrescenzen behaftet, während bei andern die Veränderung so weit vorgeschritten war, dass die Continuität der Masse nicht mehr bestand und das Metall zu einen groben Pulver zwischen den Fingern zerrieben werden konnte. Der Abguss hatte die flache Form verloren und war nach einer Seite hin gekrümmt.

Die Zersetzung war offenbar von einem Punkte ausgegangen und hatte sich dann über die ganze Masse verbreitet. Das Mikroscop zeigte selbst auf dem frischen Bruch eine graue Masse, in welcher metallisch glänzende Flitter vertheilt waren; eine deutliche Krystallisation war jedoch nicht wahrzunehmen.

Die noch nicht oxydirten Abgüsse ergaben sich als eine Legirung aus Blei und Wismuth, doch war die Zusammensetzung sehr wechselnd.

Beim Behandeln der zerfallenen Stücke mit Essigsäure, löste sich ein Theil davon unter lebhaften Aufbrausen; die gelöste Menge betrug, je nachdem eine mehr oder weniger oxydirte Probe verwandt wurde, zwischen 20 - 30 %, und enthielt die Lösung nicht nur Pb, sondern auch in geringer Menge Bi. Diese Oxydation mit so eigenthümlicher Cohäsionsveränderung ist um so auffälliger, da sich die Stücke in gut verschlossenen Kästen und Fächern befanden, wodurch der Luftzutritt wesentlich beschränkt wurde. Im Laboratorium nach den gefundenen Verhältnissen dargestellte Legirungen, zeigten, selbst nach mehrwöchentlichen Liegen an der Luft, die Erscheinung nicht und scheint es, dass ein längerer Zeitraum bis zum Beginn der Zersetzung nöthig sei. - Der Hauptgrund der Zersetzung dürfte vielleicht in der Krystallisations-Neigung des Wismuths zu suchen sein. Jedenfalls oxydirt sich das Blei zuerst und verwandelt sich dann in Bleibicarbonat, das Wismuth scheidet sich aus seiner metallischen Verbindung mit dem Pb aus und folgt seiner Neigung zur Krystallisation. Die Texturveränderung dürfte auf die Entmischung der beiden Metalle zurückzuführen sein.

Verfasser prüfte bei dieser Gelegenheit die Trennungsmethoden des Bleies und Wismuths und fand, dass die Trennung der metallischen Verbindung durch Ueberleiten von Chlor über die erhitzte Legirung und Abdestilliren des Chlorwismuths ungenau ist, indem Chlorwismuth bei 334°C. schmilzt und zu sublimiren beginnt, während der Schmelzpunkt des Chlorbleis bei 350°C., der Sublimationspunkt bei 400°C. liegt. Als sicherste Methode empfiehlt er die Fällung des Bleies durch SO³ aus der salpetersauren Lösung der Legirung. Hierbei wird nach hinreichendem Schwefelsäurezusatz so lange abgedampft, bis die überschüssige SO³ sich zu verflüchtigen beginnt, wo dann durch Wasserzusatz das schwefelsaure Wismuth entfernt wird. Besser noch ist es, bis zur Trockene zu verdampfen, den Rückstand mit Schwefelsäure zu übergiessen und wenn diese einige Zeit eingewirkt hat, mit Wasser zu

verdünnen. Der Niederschlag wird dann abfiltrirt und mit verdünnter SO³ nachgewaschen. (Vortrag i. d. Sitz. d. math.-phys. Cl. d. k. bayr. Akad. d. Wissensch. am 6. Jul. 1873. Sitzungsber. 1872. Heft II. Neues Repert. f. Pharm. von Buchner. Bd. XXII. pag. 471.). C. Sch.

#### Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei.

- A. Bauer unterwarf eine Reihe von Bleilegirungen in Platten von gleicher Dicke unter gleichen Bedingungen der Einwirkung von H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup>. Er erhielt folgende Resultate.
- 1) Reines Blei. Werden 0,2 g. Pb mit 50 C.C. H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> von 66°B. erwärmt, so tritt erst bei circa 175° eine namhafte Gasentwicklung ein, die sich bei 190° verstärkt; bei 230—240° wird plötzlich alles Pb in PbSO<sup>4</sup> verwandelt, wobei schweflige Säure und Wasserstoff unter Schwefelabscheidung auftreten.
- 2) Legirung von Blei und Wismuth; a) mit 10% Bi; die Einwirkung beginnt bei 150% und erfolgt langsam und ruhig bis 190%, bei welcher Temperatur alles Metall zersetzt ist; b) mit 4% Bi; die Zersetzung erfolgt rascher und ist bei 130—140% beendet.
- 3) Legirung von Blei und Antimon; a) mit 10 % Sb; die Legirung zersetzt sich langsam und stetig, eine stärkere Einwirkung beginnt bei 190%, und das Ende der Zersetzung liegt zwischen 230-240%; b) mit 5% Sb; diese Legirung zersetzt sich ebenfalls langsam. Die stärkere Einwirkung beginnt bei 180-190%, das Ende der Zersetzung liegt bei 220-225%.
- 4) Legirung von Blei und Platin; a) mit 10 % Pt; die Zersetzung ist eine langsame und unvollständige, ihr Ende liegt bei  $280^{\circ}$ ; b) mit 2 % Pt; die Zersetzung ist plötzlich und vollständig und zwar zwischen  $260 280^{\circ}$ .
- 5) Legirung von Blei und 10 % Zinn. Der Zersetzungsprocess ist dem des reinen Bleies sehr ähnlich; die Zersetzung erfolgt plötzlich bei circa 200 %. (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 210. 1875.).

#### Reduction des Silbernitrats durch reinen Wasserstoff.

Békétoff liess reinen Wasserstoff auf eine Lösung salpetersauren Silberoxyds, welches aus einer sauren Lösung auskrystallisirt und wenig getrocknet war, monatelang einwirken. Das Wasserstoffvolumen, welches eingeleitet wurde, war vorher und wurde nachher gemessen, sodass der Unterschied die Menge des absorbirten Gases ausdrückte. Seine Versuche waren demnach quantitativ; sie gaben gleichlautende Resultate und beweisen, dass eine Substitution des Silbers durch Wasserstoff eintritt und dass für jedes Molecül des reducirten Silbersalzes eine äquivalente Menge Wasserstoff aufgenommen und freie Säure gebildet wird. Die in einer neutralen Lösung angefangene Reaction setzt sich gezwungen in der sauren Lösung fort, bis sie bei einem gewissen Säuregrad wahrscheinlich aufhört.

So reducirt Wasserstoff wie andere Metalle Silber aus seinen neutralen oder schwach sauren Lösungen, und erklärt Verf. die widersprechenden Angaben von Pellet damit, dass die Einwirkung verhältnissmässig zu kurz und die Lösungen selbst zu sauer waren. (Répert. de pharmacie. Tome III. Janvier 1875. p. 37.).

# Verhalten des Halbschwefelkupfers gegen eine Auflösung von Silbernitrat.

Einfach Schwefelkupfer setzt sich bekanntlich mit Silbernitrat einfach um in Schwefelsilber und Kupfernitrat, nach der Gleichung

$$CuS + 2 AgNO^3 = Ag^2 S + Cu(NO^3)^2$$
.

Hiernach liess sich annehmen, dass sich analog bei der Einwirkung von Halbschwefelkupfer auf AgN⊖³ bilden werde Kupfernitrat, Schwefelsilber und metallisches Silber; denn

$$Cu^2 S + 4 AgNO^3 = 2 Cu(NO^3)^2 + Ag^2 S + Ag^2$$
.

R. Schneider hat nunmehr den experimentellen Beweis geliefert, dass die Einwirkung wirklich im Sinne obiger Zeichen erfolgt. (Journ. f. pract. Chem. 11, 80.). C. J.

#### Einwirkung von Salzsäure auf Blei-Antimon-Legirungen.

H. v. d. Planitz tauchte Platten eines weichen Bleis, das resp.  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 5, 10 und  $20^{\circ}/_{0}$  Antimon enthielt, in reine conc. HCl. Sogleich trat Gasentwicklung ein; dieselbe war sehr langsam bei reinem Blei, stärker bei antimonhaltigem und zwar um so lebhafter, je höher der Gehalt an Antimon war. Der sich entwickelnde Wasserstoff enthielt bei Sb haltigem Blei H<sup>3</sup> Sb. Nach 8-14 Tagen zeigte sich an jeder Kante der Platten ein immer deutlicher hervortretender Einschnitt. Die Platten wurden voluminöser, schliesslich mürbe und zerreiblich und enthielten Chlorblei durch die ganze Masse bindurch. Die antimonärmeren Legirungen (z. B. mit 5 und 2 %) zeigen dieses Verhalten bedeutend langsamer, während bei reinem Blei von dieser Erscheinung nichts zu bemerken war. Das Antimon begünstigt also wohl das Eintreten dieser physikalischen Erscheinung, weil es durch seine Verwandtschaft zum Wasserstoff der HCl die Bildung von PbCl2 befördert und durch sein theilweises Entweichen als H<sup>3</sup> Sb die Masse poröser macht. (Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1664. 1874.). C, J.

#### Erstarrungspunkt des Antimonpentachlorids.

Frisch im Chlorstrom destillirtes Sb Cl<sup>5</sup> erstarrte nach F. Kämmerer in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz (— 20°) ziemlich rasch zu einem Aggregat nadelförmiger Krystalle. Aus der Kältemischung herausgenommen wurde die Masse erst allmählig wieder flüssig und hatte dann eine ziemlich lange Zeit hindurch eine Temperatur von — 6°. Dies ist also der Schmelzpunkt. Es sind demnach bei niederer Temperatur beide Chloride des Antimons feste Körper. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 507.)

## Nordamerikanische Tellur- und Wismuthmineralien.

#### F. A. Genth berichtet:

- 1) Gediegenes Tellur von der Red Cloud Grube; kleine undeutliche Krystalle, gewöhnlich in Quarz eingesprengt. Spaltbarkeit vollkommen; Zinnweiss ins Graue.
- 2) Tetradymit, schwefelhaltige Varietät, im York Distrikt, Südcarolina u. s. w.; gewöhnlich in Begleitung von Gold in

kleinen, bleigrauen Schüppchen. Der Tetradymit der Uncle Sam Grube enthält 60,49 % Bi, 34,90 % Te und 4,26 % Sneben kleinen Mengen von Gold, Quarz, Kupfer, Eisen und Selen.

- 3) Altait, ein seltenes Mineral, welches neben Blei und Tellur geringe Mengen Gold, Silber, Kupfer, Quarz, Eisen und Zink enthält. Zinnweiss mit grünlich gelbem Strich und starkem Metallglanz.
- 4) Tellursaures Kupfer und Blei; ein neues Mineral wurde auf der Iron Rod Grube im Silver Star Distrikt entdeckt und hat eine zeisiggrüne Farbe. (Journ. f. pract. Chem. 10,355. 1874.).

## Verschiedenes Verhalten von Jod gegen Quecksilberoxyd unter verschiedenen Umständen.

E. Lippmann studirte die Einwirkung von Jod auf HgO bei Gegenwart von Alkohol, Benzin, Chlorkohlenstoff und Wasser. Erwärmt man Jod in Gegenwart von absoluten Alkohol mit HgO am Rückflusskühler, so verschwindet ersteres, und der im Alkohol suspendirte Rückstand besteht aus HgJ2, HgO und einer Jodsauerstoffverbindung des Quecksilbers. Zu ihrer Darstellung wurde zuerst HgO durch Kochen mit verdünnter Essigsäure entfernt, wobei auch Hg J2 theilweise in Lösung geht. Auf dem Filter bleibt ein rother Niederschlag, bestehend aus Hg J<sup>2</sup> und einem weissen Pulver. Ersteres wurde durch Behandlung mit Alkohol entfernt. Die Quecksilberverbindung wurde durch Umsetzung mit einer Jodkaliumlösung in das Kaliumsalz übergeführt und dieses durch Digeriren mit heissem Alkohol von dem beigemengten HgJ2, JK getrennt. Das Kaliumsalz, ein weisses Pulver, wurde in H<sup>2</sup>O gelöst und mit Ag NO<sup>3</sup> gefällt; der Niederschlag zeigte die Zusammensetzung des Silberjodats Ag JO3. Es ist also zu schliessen, dass, wenn die Kaliumverbindung durch Wärme nicht weiter zersetzt worden, ursprünglich Quecksilberjodat vorlag. Dasselbe Product bildet sich, wenn man dem Alkohol heisses Wasser, Benzin, Aceton oder Chlorkohlenstoff substituirt. Das Auftreten von O konnte niemals beobachtet werden. Die Reaction zwischen J und HgO lässt sich nach folgendem Schema erklären:

 $6 \operatorname{HgO} + 12 \operatorname{J} = 5 \operatorname{Hg} \operatorname{J}^2 + \operatorname{Hg} \operatorname{J}^2 \operatorname{O}^6$ . (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 1773, 1874.). C. J.

#### Ruthenium.

Von diesem Begleiter des Platin haben Sainte — Claire Deville und Debray mehrere Sauerstoffverbindungen mit interessanten Eigenschaften hergestellt.

Im Sauerstoffgas stark erhitzt, verbrennt das Ruthenium unter glänzendem Funkensprühen und unter Entwicklung eines sehr starken Ozongeruches mit russiger Flamme, welche ihre dunkle Farbe dem entstandenen Rutheniumoxyd (Ru O²) verdankt, das durch eine Art von Schmelzung in eine edelsteinähnliche quadratische Säulen bildende Form übergeführt werden kann.

Es scheint jedoch, dass sich bei der Oxydation des Rutheniums nicht direkt das Oxyd Ru O², sondern zunächst Ueberruthensäure, Ru O⁴, bildet, welche bei abnehmender Temperatur, ein ganz ausserordentlicher Fall, eine Dissociation in Ru O² und Ozon erleidet.

Die genannten Forscher haben diesen Schluss aus dem Umstande gezogen, dass auch bei der Zersetzung der auf anderem Wege erhaltenen Ueberruthensäure Ozongeruch auftritt. Wenn man nemlich solche durch Einwirkung von Chlor auf ruthensaure Alkalien erhaltene Ueberruthensäure, welche gelbe bei 40° schmelzende Krystalle bildet, auf 108° erhitzt, so zersetzt sich ihr Dampf mit furchtbarer, die Glasgefässe zu Staub zertrümmernder Gewalt, und es tritt dabei der intensivste Ozongeruch auf. Dieser Körper scheint also nur unter 108° und über circa 2000° existiren zu können, da eine Dissociation sowohl beim Ueberschreiten der ersten als beim Abkühlen unter die zweite Temperatur eintritt. (Annales de Chimie et de Physique. I. Serie. Tome IV. pag. 537.).

#### Arsensaures Natron.

G. Fleury macht auf das Bedenkliche des Umstandes aufmerksam, dass das, wie es scheint, in Frankreich häufig verordnete arsensaure Natron je nach den Temperaturen, bei welchen es krystallirt, ganz verschiedene Wassermengen enthält. Unter + 20° krystallisirt, beträgt sein Wassergehalt 12 Aequivalente, und von diesem Wassergehalte gehen die Dosenbestimmungen ärztlicher Receptformularhandbücher aus. Ueber + 20° krystallisirt, enthält das Salz aber nur 7 Aequivalente Wasser, wird also viel stärker wirken. Und gerade

dieses letztere Salz ist es, welches die chemischen Fabriken liefern, wie die Untersuchung dreier Proben käuflichen Natronarseniates gezeigt hat. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XIX. pag. 395.). Dr. G. V.

#### Thallium im Carnallit.

Aus der Mutterlauge der Nauheimer Salzsoole krystallisirt ein Salz heraus von der Zusammensetzung des Carnallits. Böttger hatte darin Cäsium, Rubidium und Thallium gefunden. Dieselben Metalle finden sich nach Hammacher auch im Carnallit, jedoch gelang es nicht sie nach der Böttger'schen Methode abzuscheiden. Im Sylvin finden sich nur Cäsium und Rubidium, aber kein Thallium. Polyhalit und Kaïnit gaben weder ein Thallium-, noch ein Cäsium- und Rubidiumspectrum. (Ann. Chem. 176. 1, 82.). C. E.

#### Chromgehalt des Smirgels und des Bolus.

H. Kämmerer hat, veranlasst durch Genth's Abhandlung über Korund (Journ. f. pr. Ch. IX, 49), worin chromführender Syenit als steter Begleiter des Korund bezeichnet wird, fünf im Handel vorkommende Proben von Smirgel untersucht und in ihnen Chrom nachgewiesen. Ebenso hat er die in Nürnberg verkäuflichen Bolussorten untersucht und gleichfalls jede derselben chromhaltig gefunden. Es scheint das Chrom im Smirgel bisher völlig übersehen zu sein. (Journ. für pract. Chemie XI, 79.).

# Gleichzeitige Bildung von Rothkupfererz und Malachit.

Auf ausgegrabenen alten römischen Münzen fand Balland eine dicke Kruste Patina, welche aus abwechselnden rothen und grünen Stückchen bestand, die sich leicht trennen und gesondert analysiren liessen. An manchen Stellen sass die grüne auf der rothen Kruste, welche die Zusammensetzung des Rothkupfererzes zeigte, während die Erstere dem Malachit entsprach. Diese Entstehung zweier Mineralien, welchen man nur im Urgebirge zu begegnen gewohnt ist, scheint

insofern interessant, als sie einem gewissen Einblick in die Vorgänge gestattet, welchen das Vorkommen mancher Mine-ralien unmittelbar neben ihrer gediegenen metallischen Grundlage zuzuschreiben sein wird. (Journ. de Pharm, et de Chimie, 4. Serie, Tome XXI. p. 478.). Dr. G. V.

## Die Salzgewinnung in Michigan

begann am 4. Juli 1860. Sie ergab 1861—125,000 Fass und stieg 1874 auf 1,026,979 Fass; ein sehr befriedigendes Resultat, wenn man in Rechnung zieht, dass das Salz zwei-ter Qualität in seiner Menge abnimmt. Diesen Aufschwung verdankt Michigan dem Salzinspector Dr. S. S. Garrigues. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 238.). R.

### Löslichkeit der Platinlegirungen in Salpetersäure.

Es ist eine seit lange bekannte Thatsache, dass das in einfachen Säuren unlösliche Platin in legirtem Zustande von Salpetersäure mehr oder weniger angegriffen oder aufgelöst wird. Den Grad dieser Löslichkeit unter verschiedenen Verhältnissen durch Versuche festzustellen, legirte A. Winkler das Platin mit in Salpetersäure leicht löslichen Metallen: namentlich mit Silber, Kupfer, Blei, Wismuth und Zink im Zustande vollkommner Reinheit. Die Legirungen hatten einen annähernden Platingehalt von 1-2,5-5 und  $10^{\circ}/_{\circ}$ . Als Lösungsmittel diente vollkommen reine Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,398 — 1,298 und 1,190. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, dass die Löslichkeit des Platins in Salpetersäure unter Umständen eine sehr erhebliche sein kann.

Die Silberlegirungen von weisser Farbe und geringer Dehnbarkeit wurden von Salpetersäure leicht angegriffen, und gaben unter gleichzeitiger Abscheidung von schwarzem, feinpulverigem Platin gelb gefärbte Lösungen desselben. So fand der Verfasser, dass von Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,398 durchschnittlich 65,84 % Platin aus der Silberlegirung in Lösung gingen. Bei Anwendung von Salpetersäure 1,190 betrug sogar die durchschnittliche Löslichkeit 66,27~% Platin, während von rauchender Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,298) nur 36,34 % Platin gelöst wurden.

Geringer aber immer noch bedeutend war die Löslichkeit des Platins in der Kupferlegirung, dieselbe betrug zwischen 46 und 23 %. Die Legirungen waren etwas spröde und lieferten bei Behandlung mit der Säure grüne bis gelbgrüne Lösungen. Das zurückbleibende Platin ist sehr zart vertheilt und setzt sich nur langsam aus der Flüssigkeit ab.

Platin wird von flüssigem Blei sehr leicht und in reichlicher Menge aufgenommen, scheint aber dabei keine so totale Zertheilung zu erfahren wie beim Legiren mit andern Metallen, in sofern es nach Behandlung mit Salpetersäure nicht als schwarzes, zartes, sondern als dichteres, graues Pulver abgeschieden wird. Bei hinlänglich langer Behandlung mit Salpetersäure ging bis auf Spuren alles Blei in Lösung über, wozu jedoch erneuter Aufguss von Säure auf das Ungelöste erforderlich war. Mit rauchender Salpetersäure gelang deshalb der Versuch nicht, indem dabei eine die Löslichkeit hindernde Ausscheidung von Bleinitrat erfolgte. Ueberhaupt wurde auch im Vergleich zu den vorigen Legirungen weniger Platin (durchschnittlich etwa 14 % gelöst.)

Sehr ähnlich ist die sehr spröde Wismuthlegirung, auch sie liess einen Theil des Platins in ziemlich compacter Gestalt Wismuthfrei zurück. Rauchende Salpetersäure löste aus dieser Legirung 10,8 % Platin; dagegen Salpetersäure vom specifischem Gewicht 1,398 durchschnittlich 27,27 %.

Für die Zinklegirung war die Löslichkeit sehr schwankend (zwischen 7,8 bis 20,38  $^{0}/_{0}$ ), am wenigsten löste hierbei die rauchende Säure.

Der Verfasser zieht aus seinen Ergebnissen den Schluss, dass die Löslichkeit des Platins ungefähr im umgekehrten Verhältnisse zum Platingehalt der Legirungen steht. Am regelmässigsten zeigt sich dies bei der Wismuthlegirung; jedoch waren in allen andern Fällen soviel Abweichungen bemerkbar, dass ein eigentliches Gesetz sich daraus nicht ableiten lässt. Die rauchende Salpetersäure löst vergleichsweise am schwächsten; für die gewöhnliche Salpetersäure dagegen scheint der Concentrationspunkt von keinem erheblichen Einfluss zu sein. Bemerkenswerth ist, dass das Silber, obgleich das am wenigsten zur Oxydation geeignete Metall, den Angriff der Säuren auf das Platin von allen Legirungen am meisten befördert. (Fresenius Zeitschrift f. anal. Chem. XIII. Jahrg. 4. Hft. S. 369.). Dr. E. F.

#### Neue Methode der massanalytischen Zinkbestimmung.

C. Fahlberg gründet dieselbe auf die Ausfällung des Zinks in salzsaurer, stark Salmiak-haltiger Flüssigkeit durch eine titrirte Ferrocyankalium - Lösung, von der ein C. C. 0,01 g. Zink fällt. Zur Feststellung des Titers wird eine gewogene Menge reines Zink in Salzsäure gelöst, dann das 5 fache des Zinkgewichts an Salmiak zugesetzt, und so lange von der Ferrocyan-Probelösung zutitrirt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porzellanplatte, mit einem Tropfen salpetersaurer Uranoxyd - Lösung zusammengebracht, einen braunen Fleck erzeugt.

· Zur Bestimmung des Zinks in den Erzen schliesst der Verfasser sie mit Salpetersäure und Salzsäure auf, setzt nun überschüssige Salzsäure hinzu, und fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff die Metalle der 5. und 6. Gruppe. Im Filtrat wird zunächst Eisenoxydul mit Salpetersäure zu Oxyd oxydirt, dann mit Ammoniak ausgefällt und in dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat, unbekümmert um dessen etwaigen Mangangehalt, mit Ferrocyankalium titrirt.

Die Zahlenbelege des Verfassers, mit der gewichtsanalytischen Bestimmung verglichen, sind sehr günstig. Die Methode ist entschieden wohl auch dem Schwefelnatriumverfahren vorzuziehen, da sie auch bei Gegenwart von Mangan, (dessen Ferrocyanid löslich in Salzsäure ist) angewendet werden kann; bei Gegenwart von Nickel und Kobalt dagegen ist erst eine Scheidung dieser Metalle vom Zink erforderlich.

Wir bemerken beiläufig, dass das ganze charakteristische Verhalten des Zinks in essigsaurer Lösung zu Schwefelwasserstoff, (nach Abscheidung der Metalle der 5. u. 6. Gruppe) ein sehr einfaches Mittel bietet, Schwefelzink rein abzuscheiden und durch Auflösung in Eisenchlorid als reducirtes Eisenchlorür mit Chamäleon genau zu titriren, so dass damit eine sehr einfache, und in den allermeisten Fällen ausführbare Zinkbestimmung geboten ist. (Fresenius Ztschrft. f. anal. Chem. XIII. 4. Hft. S. 379.). Dr. E. F.

# Dissociation der Ammoniumsalze in wässriger Lösung.

Aus der sehr umfangreichen und ausführlichen Arbeit von C. Dibbitz, welche den Zweck hatte die Ammoniakmenge zu bestimmen, welche bei gewöhnlicher Temperatur, oder (in noch höherem Grade) bei 100° aus wässrigen Lösungen verschiedner Ammoniaksalze entbunden wird, wollen wir nur die wichtigsten Resultate mittheilen. Der Verfasser stellte sich Lösungen von Chlorammonium, salpetersaurem-, schwefelsaurem-, oxalsaurem- und essigsaurem Ammoniak in sehr reiner Form dar, und beobachtete beim Kochen der 5 genannten Lösungen stets im Destillat eine mehr oder weniger bemerkenswerthe Menge übergegangnen Ammoniaks, während die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit stets eine dem verdampften Ammoniak äquivalente Menge freier Säure enthielt.

Es muss daraus geschlossen werden, dass die untersuchten Ammoniaksalze in gelöstem Zustande bei 100 Grad an und für sich theilweise zersetzt sind. Das Entweichen des Ammoniaks ist also nur die Folge dieser Zersetzungen und seiner eignen Flüchtigkeit. Ist nun auch die Säure bei 100 Grad flüchtig, so muss auch sie zum Theil mit überdestilliren, die unflüchtige Schwefelsäure und Oxalsäure wurden im Destillate nicht gefunden, wohl aber liess sich (wenigstens in concentrirten Lösungen der betreffenden Salze) Salpetersäure, Essigsäure und Salzsäure in den Destillaten leicht nachweisen. Da nun zuerst Ammoniak übergeht und dadurch im Rückstande die freie Säure sich mehr und mehr anhäuft, so kann zuletzt das Destillat, wenn mehr Säure als Ammoniak verdampft, eine saure Reaction bekommen, am deutlichsten wurde dies beim essigsauren Ammoniak nachgewiesen.

Der Verfasser hat nun auch saure Ammoniaksalze, namentlich saures schwefelsaures und saures oxalsaures Ammoniak auf ihre Zersetzung in siedender Lösung geprüft, erhielt aber damit ganz neutrale Destillate, welche mit dem Nessler'schen Reagens keine nachweisbaren Spuren von Ammoniak entdecken liessen. Es ergaben sich aus diesen Arbeiten folgende Schlüsse.

Die genannten Ammoniaksalze verlieren beim Kochen ihrer Lösung Ammoniak; am wenigsten Chlorammonium und das salpetersaure Salz, am meisten die beiden organisch sauren Salze (oxalsaures und essigsaures Ammoniak). Das schwefelsaure Salz steht in der Mitte, der Ammoniakverlust steigt mit der Concentration; bei Salmiak bis 1%, bei schwefelsaurem Ammoniak bis 2,7%, bei oxalsaurem Ammoniak sogar bis 24%. Mit dem Ammoniak verdampft auch Säure, wenn diese flüchtig ist, und bei derartigen Salzen (namentlich beim essigsaurem Ammoniak) ist der Total-Ammoniakverlust noch grösser; auch kann das Destillat zuletzt eine saure Reaction

annehmen. Die sauren Ammoniaksalze verlieren im Sieden keine bestimmbare Ammoniakmenge.

Der Verfasser fand ferner, dass gesättigte Lösungen der vorher genannten Ammoniaksalze auch schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Lackmuspapier nachweisbare Spuren von Ammoniak verlieren; selbst bei O Grad liess sich dies nachweisen, indem beispielsweise essigsaures Ammoniak nach 10 Minuten rothes Lackmuspapier bläute, wenn ein reiner Wasserstoffstrom hindurchgeleitet wurde. Es erklärt sich hieraus auch die bekannte Erscheinung, dass Lackmuspapier, welches in eine alkalische Lösung eines Ammoniaksalzes getaucht und alsdann der Luft ausgesetzt wird, nach einiger Zeit wieder geröthet wird. Es sei noch bemerkt, dass der Verfasser auch auf mathematischem Wege den Theil der Ammoniaksalze, welcher nur bei ungefähr 100 Grad kochender Lösung in freies Ammoniak dissociirt wird, für jedes Ammoniaksalz als eine constante Grösse ermittelte, welche unabhängig (zwischen den angewandten Grenzen) vom Concentrationsgrade der Lösung ist. Es ergab sich, dass die Menge des zersetzten Salzes in Procenten ausgedrückt:

	Für	Chlorammonium	0,062 %.		
	22	salpetersaures	Ammoniak	0,072	22
	"	schwefelsaures	"	1,1	27
	22	oxalsaures	, ,,	6,7	,,
und	für	essigsaures	22	7,3	"

betrug. Die gefundenen Werthe sind wegen der störenden Wirkung der zurückbleibenden Säure, welche niemals gleich 0 ist, als Minima zu betrachten. (Fresenius Ztschrft. f. anal. Chem. XIII. 4. H. S. 395.). Dr. E, F.

### Theerartige Stoffe in dem käuflichen Ammoniak nachzuweisen.

Kupferschlager benutzt die Reaction der Salpetersäure auf schwefelsaures Anilin, um theerartige, farblose Stoffe nachzuweisen, welche fast immer in dem käufl. Ammoniak, welches aus dem Waschwasser des Leuchtgases gewonnen wird, vorkommen.

Einige C. C. farblose Salpetersäure mit ½ Vol. Wasser verdünnt, werden in einer Reagensröhre nach und nach mit dem zu untersuchenden Ammoniak versetzt. Es wird sofort unter beträchlicher Erwärmung eine Johannisbeerenrothe Färbung eintreten, welche, je nach dem man von dem unreinen Ammoniak ferner zusetzt, ins braune übergeht. Ist kein Ueberschuss an Ammoniak gewonnen, so erkennt man den Theergeruch.

Salzsäure kann man auch dazu verwenden, aber die Salpetersäure ist vorzuziehen, indem sie eine sehr deutliche und getrennte Zone giebt. (Répert. de Pharmacie. Tome III. Juin 1875. p. 328. Bull. soc. chim.).

#### Farbenreaction des Albumins.

Fügt man nach Adamkiewicz zu concentrirter Schwefelsäure tropfenweise eine filtrirte Lösung von Hühnereiweiss, so löst sich das Albumin unter Auftreten von Farben, die von dem Gehalte der Mischung an Eiweiss abhängen. Die Färbung geht von Grün in Gelb bei 1,5  $^{0}/_{0}$ , Orange 7  $^{0}/_{0}$ , Roth 15  $^{0}/_{0}$ , bis Violett 22  $^{0}/_{0}$ ; geht man über dieses Verhältniss hinaus, so verschwinden die Farben allmählig wieder und die Lösung ist von ungelöstem Albumin trübe. Gleichzeitig zeigen die Lösungen grüne Fluorescens. - Löst man das Albumin vor dem Schwefelsäurezusatz in Eisessig auf, so hängt die Farbe von dem Verhältniss der beiden Säuren zu einander ab. Sind beide Säuren in gleicher Menge im Gemisch vorhanden, so bleibt die Farbe unabhängig von dem Albumingehalt hellroth oder rosa, mit dem Uebergewicht der Essigsäure tritt Violettfärbung ein. Ueberwiegt hingegen die Schwefelsäure über die Essigsäure, so zeigt sich die Farbe ähnlich wie bei Schwefelsäure allein, abhängig von dem Albumin, kehrt also bei Zusatz von mehr SO3 zu dem Gemisch von wenig Albumin von Violett zu Grün zurück. Die Fluorescens der Lösung ist an das Ueberwiegen der SO3 gebunden. - Metallalbuminate zeigen ähnliche Farbenreactionen, jedoch abhängig von dem Metalle - am wenigsten wirken in dieser Beziehung Eisen-, Quecksilber- etc. Salze - von starker Wirkung sind Silber, Gold, Kupfer. — Alle auf diese Weise erhaltenen klaren Lösungen zeigen einen breiten Absorptionsstreifen zwischen den Linien E und F, gerade innerhalb der constantesten Absorptionsstreifen der Gallensäurereaction. Seine Breite ändert sich nur unbedeutend mit der Farbe der Lösung. (Ctbl. f. med. Wissensch. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jahrg. XIV. pag. 80.). C. Sch.

#### Neue Priifungsmethode des Glycerins.

Godeffroy gründet sie darauf, dass reines Glycerin, in einem Porzellan- oder Platinschälchen erhitzt, bei 1500 anfängt zu sieden. Es lässt sich alsdann entzünden und verbrennt ruhig mit blauer, schwach leuchtender Flamme ohne den geringsten Geruch und ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Glycerin von geringerem spec. Gewicht fängt schon unter 150° an zu sieden, die Dämpfe lassen sich nicht entzünden. — Auch in einem Docht aufsteigendes Glycerin lässt sich entzünden, die Flamme verbreitet beim Ausblasen keinen Geruch. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 232. Decbr. 1874. p. 441.).

#### Harnstoff bestimmung.

Auf die Reaction:  $2(CON^2H^4) + 3CaCl^2O^2 = 3CaCl^2$ + CO2 + N4, haben Russell und West eine sehr genaue Bestimmung des Harnstoffs begründet, welche M. R. Apjohn F. C. S. etc. Cambridge weiter so vereinfacht hat, dass es sich empfiehlt, das für die Instruction des Arztes wichtige Verfahren weiter zu verbreiten.

55 cc N entsprechen bei gewöhnlicher Temperatur und Druck 0,15 g. Harnstoff. Eine nach oben wie eine Mohr'sche Burette ausgezogne, etwa einen Fuss lange Röhre ist durch einen Caoutchoucschlauch gasdicht verbunden mit einer etwa 60 cc haltenden Gasflasche mit weiter Oeffnung, die durch einen mit Leitungsrohr versehenen Stopfen verschlossen ist.

In die Gasentwicklungsflasche thut man 15 cc einer Lösung von alkalischem Natriumhypobromit (100 g. NaHQ, 250° H2O und 25° Br), bringt dann ein etwa 10° fassendes Reagensgläschen mit der Harnstofflösung, resp. dem zu untersuchenden Harn so hinein, dass es geneigt gegen die Wandung feststeht und beide Flüssigkeiten erst bei absichtlicher Bewegung in Berührung kommen. Alsdann wird unter Aufbrausen der N frei, die CO2 bleibt an das überschüssige Alkali gebunden. Nach einigen Minuten ist die Reaction vollendet und die an der obigen Röhre bemerkliche Vermehrung des Gases giebt direct das Volum des N.

Diese Röhre ist behufs directer Ablösung graduirt und zwar ist der Raum von 55 cc in 30 Theile getheilt. Jede Theilung entspricht  $\frac{0.15}{30} = 0.005$  Harnstoff. Vor Beginn des Versuchs coïncidiren äusseres und inneres Niveau des Schlusswassers genau am Nullpunkt der Röhre, nach Beendigung wird letztere um so viel gehoben, dass der hydrostatische Druck wieder genau ausgeglichen ist. Die an dieser Stelle dann befindliche Theilungszahl  $\times$  0,005 giebt direct das Gewicht an Harnstoff in der angewandten Menge. Die vom Verfasser gegebenen Belege sichern hinlängliche Genauigkeit. (Chemic. News 1875. jan. 36.).

#### Verhalten Fehling'scher Lösung.

Wenn Fehling'sche Lösung mit ihrem fünfzigfachen Volumen reinen destillirten Wassers gekocht wird, so tritt Entfärbung der Flüssigkeit ein. Wie Boivin und Lois eau gefunden haben, findet diese Erscheinung nicht statt, wenn man dem Wasser geringe Mengen der Chloride von Natrium, Calcium, Baryum und Ammonium oder kohlensaures, auch weinsaures Kali zusetzt. (Journ. de Pharm. et de Chimic. 4. Serie. Tome XXI. pag. 204.). Dr. G. V.

#### Harnsäure qualitativ nachzuweisen.

Magnier de la Source verbessert die Methode Harnsäure durch Salpetersäure zu oxydiren, um sie in Harnstoff und Alloxan überzuführen, welches letztere bei Gegenwart von Ammoniak bei einer Temperatur von 240° in Murexid oder purpursaures Ammonium übergeht und an der schönen Purpurfarbe zu erkennen ist, damit, dass er statt Salpetersäure, Bromwasser verwendet. Die Sedimente, welche Harnsäure enthalten sollen, werden ohne Anwendung einer hohen Temperatur mit einigen Tropfen Bromwasser behandelt. Die Flüssigkeit in einem Wasserbad eingedampft, wird einen ziegelrothen Absatz an den Wänden der Schaale hinterlassen, welcher in einen Tropfen Kalilösung aufgenommen eine schöne blaue Färbung, oder durch einen Tropfen Ammoniakgeist die Purpurfarbe, welche dem purpursauren Ammonium charakteristisch ist, annimmt.

Man soll auf diese Weise die geringsten Spuren von Harnsäure nachweisen können, wenn jedes überschüssige Bromwasser vermieden wird, indem sich sonst höhere Oxydationsproducte als das Alloxan nemlich Parabansäure und Oxalsäure bilden würden. Verf. verwendete ein Bromwasser. welches auf 100 C. C. Wasser 5 bis 6 Tropfen Brom enthielt. (Répert. de Pharmacie. Tome III. Février 1875. p. 103.).

#### Einige Reactionen stickstoffhaltiger Körper.

Engel hat das Verhalten einer Anzahl von stickstoffhaltigen Verbindungen des Thierkörpers gegen mehrere Reagentien geprüft und dabei folgende Beobachtungen gemacht.

Unterchlorigsaures Natron färbt Phenol blau, wenn Glycocoll, Leucin oder Taurin, grünblau, wenn Xanthin, Hypoxanthin, Harnstoff oder Alloxan, gar nicht oder kaum grünlich, wenn Kreatin, Kreatinin oder Tyrosin, schön roth endlich, wenn Harnsäure zugegen ist.

Von allen genannten Stoffen ist es allein das Kreatinin, welches eine Lösung von Pyrogallol und Eisenchlorid in Wasser bläut.

Das Nessler'sche Reagens wird nicht verändert von Harnstoff, Glycocoll, Leucin, Taurin und Tyrosin, dagegen schwefelgelb gefärbt durch Xanthin, Hypoxanthin, Alloxan und Harnsäure. Auch Kreatin und Kreatinin geben damit gelbe Fällungen, welche bei ersterem Körper langsam, bei letzterem sehr schnell einer schwarzen Platz macht in Folge einer Reduction des Quecksilbers, (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie, Tome XXI. pag. 194). Dr. G. V.

# Drehungsvermögen und moleculare Constitution drehender Körper.

Am Schluss einer sehr ausführlichen Untersuchung "des Verhaltens der Lösungen einiger Substanzen zu polarisirtem Licht" giebt O. Hesse folgendes zum Besten über die Beziehungen, die man zwischen dem optischen Verhalten und der chemischen Zusammensetzung der drehenden Körper hat finden wollen. Er zeigt, dass solche Beziehungen durchaus nicht existiren, vielmehr das Drehungsvermögen im wesentlichen abhängig zu denken sei von rein physikalischen Einflüssen, wie Druck, Wärme, u. s. w.

Mehr Zusammenhang besteht zwischen der Löslichkeit, eventuell auch der Concentration der Lösung und dem Drehungsvermögen - dem absoluten - der Körper. So wenig es eine multiple oder molecare Löslichkeit giebt, so wenig Recht hat man, diese Begriffe in die Drehungserscheinungen hineinzulegen. Da das Drehungsvermögen der Verbindungen durch chemische Umsetzungen bedeutend alterirt wird, kann man keinen Schluss auf die Natur der neuentstandenen Körper machen. So ist die Summe des Drehungsvermögens von Phloretin und Zucker, die aus Phlorizin entstehen, bei weitem nicht dem Drehungsvermögen des letzteren gleich.

So verliert Santonin, als Santoninsäure mit einem Mol. H<sup>2</sup> O verbunden, oder wenn es 2 At. H für 2 Cl austauscht, nahezu <sup>5</sup>/<sub>6</sub> der Rotationsfähigkeit. Narcotin dreht in chloroformischer Lösung — 200°, dagegen in salzsaurer oder alkoholischer + 100°, und verliert endlich, unter Aufnahme von H<sup>2</sup> O in Hydrocotarnin und Meconin zerfallen, das Drehungsvermögen völlig. Sogen. optische Radicale sind also unzu-

lässig.

So sind auch die Beziehungen zwischen der Links- und Rechtshemiëdrie und dem Drehungsvermögen keineswegs

so fest und so universal, als man bisher angenommen.

Das unterschwefelsaure Kalium zeigt dieselben Hemiëdrien wie der Quarz, trotzdem ist es in wässeriger Lösung inactiv. Hingegen zeigt das einfach-schwefelsaure Chinin (Bisulfat) durchaus nur holoëdrische Flächen und ist dabei in Lösungen activ. Die Weinsäure zeigt Hemiëdrie und zunächst in Lösungen eine entsprechende Drehung, hingegen sind die Krystalle an sich inactiv und die Rechtsweinsäure kann unter gewissen Einflüssen die Polarisationsebene selbst nach links ablenken. Endlich bekommen selbst Körper wie Wasser und Alkohol unter dem Einflusse des Erdmagnetismus Rotationsfähigkeit. "Das Drehungsvermögen einer Substanz erweist sich also bloss als die Resultante aus der Wechselwirkung verschiedener Factoren, nemlich der Lagerung der Molecule beziehungsweise des Volumens derselben, des Lösungsmittels, der Temperatur, der chemischen Verbindung, der Dissociation und andern. Demnach kann es weder eine specifische Drehungskraft, noch ein moleculares, multiples oder stabiles Drehungsvermögen geben, wodurch das Verhalten der gelösten Substanzen zum polarisirten Lichte bestimmt wird. (Ann. Chem. 176, 2, 233.). C. E.

#### Nachweis des Nitrobenzins.

Eine Methode des Nachweises von Nitrobenzin in Bittermandelöl, Kirschenwasser und dergl. gründet Jacquemin

auf die Reduction zu Anilin, welche das Nitrobenzin in Berührung mit Natriumstannit (Zinnoxydulnatron) erleidet. Wenn man eine Zinnchlorürlösung mit überschüssigem d. h. soviel Natronhydrat versetzt, bis der Anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, dann einige Tropfen der auf Nitrobenzin zu prüfenden Substanz zusetzt und kurze Zeit erwärmt, so wird hinreichend Anilin gebildet, um auf Zusatz von einem Tropfen Phenol und etwas unterchlorigsaurem Natron die bekannte blaue Farbe des erythrophenylsauren Natrons mit Entschiedenheit hervortreten zu lassen. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XXI. pag. 455.). Dr. G. V.

#### Falsche Cascarillrinde

ist in London importirt. Sie charakterisirt sich folgendermassen: Das Periderm oder die äussere Rindenschicht löst sich nicht leicht ab und hat eine falbe, rothbraune, nicht weisse Farbe; die Innenfläche der Rinde ist nicht glatt, wie bei der echten Cascarille, sondern von einer Menge dichter, grade verlaufender Erhabenheiten gestreift, von röthlicher Farbe; der Geschmack nicht aromatisch, sondern adstringirend und fast ohne Bitterkeit. Der durch den Geschmack angedeutete Gerbstoffgehalt wird dadurch bestätigt, dass sich die Tinctur der Rinde mit Eisenchlorid fast schwarz färbt; echte Cascarille zeigt diese Reaction nicht. Uebrigens stammt die falsche Rinde nach dem innern Bau zu urtheilen auch von einem Croton ab, vermuthlich von Croton lucidum.

Arnicawurzel ist auf dem Englischen Markte mit der Wurzel von Geum urbanum verfälscht vorgekommen, erkennbar an dem Nelkengeruche, Belladonnawurzel mit der Wurzel von Malva sylvestris. Letztere bricht deutlich fasrig, Belladonnawurzel hingegen kurz und glatt. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 198. April 1874. p. 810.).

#### Ueber die Henna.

Von der Pflanze Henna werden nach Delchevalerie in Aegypten zwei verschiedene Arten angebaut. Die eine Art, Lawsonia spinosa, unterscheidet sich von der andern, L. inermis, durch sehr dornreiche Zweige und weit zartern Blätter, dient zu Gartenhecken und liefert durch Destillation der Blüthen ein wohlriechendes Wasser. Auch stellt man Sträusse dieser Blüthen als Zierrath in die Wohnzimmer.

Die zweite Art, L. inermis, hat viel grössere Blätter und keine Dornen. Man vermehrt sie durch Schösslinge, und grosse Strecken unter Bäumen werden damit bebaut. Die grünen Stengel schneidet man mehrmals im Jahre ab, streift die Blätter davon, trocknet diese, pulvert sie und bringt sie so als Hennapulver in den Handel, die Pflanzenstümpfe treiben bald neue Stengel, und können so eine Reihe von Jahren benutzt werden.

Die Henna bedarf wenig Sorgfalt, und liesse sich wahrscheinlich auch ganz gut in Italien und Mittelfrankreich ziehen. Die Art inermis ist es, welche in Aegypten zum Färben verwendet wird, und zwar schon sehr lange; desgleichen in der Medicin. Die alten Schriftsteller rühmen bereits die adstringirenden und färbenden Eigenschaften der Blätter. Dioscorides nennt die Pflanze Cyprus und fügt hinzu: "Cyprus oder Ligustrum ist ein Baum, welcher Blätter trägt, ähnlich denjenigen des Olivenbaum, aber länger, weicher und grüner; die Blüthen sind weiss, wohlriechend und stehen in Büscheln. Die Frucht ist schwarz und gleicht der Holunderbeere." Der ihr gegebene Name Cyprus rührt ohne Zweifel daher, dass die Griechen die Pflanze aus der Insel Cypern bekamen, wo sie einen Handelsartikel bildete.

Plinius nennt den ägyptischen Cyprus einen Baum mit Blättern, ähnlich denen des Zizyphus, Samen ähnlich denen des Coriander und mit wohlriechenden Blüthen. Der beste komme von Canope am Nil, der zweite von Askalon in Judäa, der dritte von Cypern.

Prosper Alpinus giebt an, schwache Personen athmeten das Parfüm der Blumen ein. Nach demselben Autor gebrauchen die eingeborenen Weiber Aegyptens das Pulver der Blätter, um ihre Füsse und Hände orangeroth zu färben, zu welchem Zwecke sie dasselbe mit Wasser zu einem Teige ankneten, den sie über Nacht auflegen. Am folgenden Morgen wäscht man die damit in Berührung gewesene Haut ab, welche jetzt orangeroth aussieht, dessen Farbe aber durch Einölen noch erhöht wird. Soll die Farbe etwas dunkler ausfallen, so setzt man dem Teige vorher zerriebene unreife Eicheln zu.

Olivier berichtet, dass die Henna (bei den Juden hacoper genannt) stark riechende Blüthen hervorbringt, aus welchen man ein Wasser destillirt, was als Parfüm sehr geschätzt ist.

Die alten Aegypter verwendeten die Henna zum Aromatisiren von Oelen und Salben; auch spielte sie beim Einbalsamiren eine Rolle, und blühende Zweige der Pflanze werden noch in Mumienkästen gefunden.

Avicenna vergleicht die Eigenschaften der Henna mit denen des Drachenbluts.

Der mit Henna getriebene Handel ist noch ziemlich bedeutend; im Jahre 1873 führte allein Aegypten resp. Alexandrien 18,385 Centner davon aus. (Aus dem Belgique Horticole durch das Pharm, Journal and Transact. Juli 1834. p. 8.).

#### Verfälschung der Serpentaria.

Nach Maisch wird in Amerika die Wurzel der Aristolochia Serpentaria mit dem Rhizom des Cypripedium pubescens verfälscht, ungeachtet beide Wurzeln wenig Aehnlichkeit mit einander haben. Die Wurzel der Serpentaria ist dünn, misst fast nie über ½ Zoll im Durchmesser, trägt die Stengelreste und endigt in einer kaum concaven Narbe. Die Wurzel des Cypripedium dagegen ist grösser, trägt keine Stengelreste und zeigt statt derselben grosse becherförmige Narben, von denen die ältesten in das Rhizom tief hinabreichen. Ausserdem ist die Structur eine sehr abweichende, denn das Cypripedium gehört zu den Monocotyledonen, die Serpentaria hingegen zu den Dicotyledonen. (Americ. Journ. of Pharm. 1874. p. 106.).

#### Vorkommen des Arbutins in den Ericaceen.

Das Arbutin wurde nach John M. Maisch im Jahre 1851 von Kawalier in den Blättern von Arbutus Uva ursi entdeckt und als ein Glycosid erkannt, welches sich in Zucker und einen neuen, Arctuvin genannten Körper spaltet. Von letzterem zeigte Strecker 1858, dass er identisch sei mit dem Hydrochinon. Uloth fand in dem trocknen Destillate des Extrakts mehrerer Ericaceen (Pyrola umbellata, Calluna vulgaris, Ledum palustre und Vac-

cinium Myrtillus\*)) neben Brenzcatechin einen neutralen krystallinischen Körper, den er Ericinon nannte und von dem Hesse vermuthete, dass er nichts als Hydrochinon sei. Den Beweis dieser Identität lieferten 1864 Zwenger und Himmelmann, welche Arbutin aus den Blättern von Pyrola umbellata darstellten und es der trocknen Destillation unterwarfen, wobei sie Hydrochinon, aber kein Brenzcatechin erhielten, während sie unter den Producten der trocknen Destillation der Chinasäure Brenzcatechin neben Hydrochinon beobachteten, wie schon 1844 Wöhler angegeben hatte. Das bei der trocknen Destillation der Ericaceen-Blätter erhaltene Hydrochinon wurde daher auf die Anwesenheit des Arbutins in denselben zurückgeführt, während es aus den Blättern des Vaccinium wegen der darin enthaltenen Chinasäure herrührte, da Zwenger in den Heidelbeerblättern diese Säure nachgewiesen hatte.

1870 beschrieb Claassen eine von ihm aus den Blättern des Vaccinium Vitis Idaea erhaltene Substanz. welche er anfangs als eigenthümlich ansah und Vacciniin nannte; sie sollte dann identisch mit dem Arbutin sein. Wenn man aber Claassens Verfahren mit demjenigen Zwengers zur Bereitung der Chinasäure vergleicht, so wird man sie übereinstimmend finden, ausgenommen dass Claassen die schliessliche Behandlung mit Schwefelsäure unterlassen und es daher wahrscheinlich gemacht hat, sein Vacciniin sei nichts als chinasaurer Kalk. Diese Vermuthung wird zur Gewissheit. wenn man die Eigenschaften dieses Vacciniins mit denen des chinasauren Kalks vergleicht, wobei nur der Unterschied zu finden ist, dass der letztere fast geschmacklos sein soll, während das Vacciniin etwas bitter schmeckt (das chinasaure Kali schmeckt entschieden bitter). Dann hat Claassen auch die Abwesenheit des Kalks in seinem Präparate nicht bewiesen, denn er sagt bloss, die Krystalle wurden in starker Hitze verkohlt.

Diese Ansicht über die Natur des sogenannten Vacciniins wird unterstützt durch die Ergebnisse einer Analyse der Blätter der Gaylussacia resinosa Torr. und Gray (Vaccinium resinosum L.), welche jüngst Herr Hugo Oppermann unter meiner Leitung ausgeführt hat. Arbutin konnte nicht erhalten werden; aber die Flüssigkeit, welche

<sup>\*)</sup> Streng genommen gehört Vaccinium nicht zu den Ericaceen, sondern zu den Caprifoliaceen, von denen die Vacciniaceen eine Unterabtheilung bilden.

\*\*W.\*

mit Bleizucker und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt worden war und die noch Kalk enthielt, schmeckte bitter. Die Darstellung der Chinasäure wurde nicht unternommen. Durch trockne Destillation des Extrakts der Blätter mehrerer amerikanischen Vacciniaceen, so z. B. V. stamine um L. erhielt man Hydrochinon.

Während es also wahrscheinlich ist, dass die Pflanzen der Vacciniaceen Chinasäure anstatt Arbutin enthalten, scheint der letztgenannte Körper in den Ericineen und Pyroleen sehr verbreitet zu sein. Ausser den bereits genannten Gewächsen hat dasselbe Jefferson Oxley aus Epigaea repens L. und Gaultheria procumbens L., J. H. Flint aus Arctostaphylos glauca Lindl. und Barth. Bantly aus Chi-

mapila (Pyrola) maculata Pursh erhalten.

Die meisten dieser Pflanzen hält man für diuretisch und verordnet sie daher in Krankheiten der Harnorgane. Prof. C. D. Schroff bemerkte von einem halben Gramm reinem Arbutin keine harntreibende Wirkung, während E. C. Hughes eine solche von seinem Ursin, das übrigens mit Gallussäure verunreinigtes Arbutin ist, beobachtete. Vielleicht bedarf es eines Beisatzes von Tannin oder Gallussäure, um die diuretische Wirkung des Arbutins in Activität zu setzen. (Americ. Journ. of Pharm. Juli 1874. p. 314.).

# Entdeckung von Rohr- oder Traubenzucker im Glycerin.

Man mischt 5 Tropfen Glycerin mit 100—120 Tropfen Wasser, 1 Tropfen Salpetersäure und 3—4 Centig. molybdänsaurem Ammoniak und erhitzt. Bei Gegenwart von Zucker färbt sich die Flüssigkeit intensiv blaugrün. (The Pharm. Journ. and Transact. April 1873. p. 815.). Wp.

#### Farbstoff der Canthariden.

Der in den Flügeldecken der Canthariden enthaltene grüne Farbstoff besteht nach Pocklington zum Theil aus Chlorophyll. (The Pharm. Journ. and Transact. March 1873. p. 691.).

## C. Bücherschau.

G. Rössig. Convolvulaceae in medicinisch-pharmaceutischer Beziehung. Versuch einer pharmakognostischen Monographie der Convolvulaceae. Leipzig 1875. 83 Seiten.

Die Absicht ist gut bei dieser Arbeit, aber die Ausführung lässt viel zu wünschen übrig.

Vorangeschickt ist eine für solchen Zweck allzu kurze Uebersicht über die Familie der Convolvulaceen. Leider hat sich hier auch mancher bedenkliche Fehler eingeschlichen. Wenn es auch hingehen mag, dass der Verf. die Familie "vorzüglich auf der südlichen Halbkugel verbroitet" sein lässt, so ist es doch ein unbegreiflicher Missgriff, wenn von der Gattung Ipomoea L. gesagt wird: "nur auf der südlichen Halbkugel." Wohin rechnet denn der Verfasser Mexico und Centro-Amerika. Die Beschreibung sowohl der Familie als auch der Gattungen ist sehr oberflächlich. Die grade für diese Familie so wichtige Vernation und Foliation ist gar nicht erwähnt. Von den Samen wird einfach gesagt "an der Basis eingefügt."

Die Samenanlage und der morphologische Bau der Fruchtanlage wird ganz unberücksichtigt gelassen.

Es ist zu bedauern, dass der "Preisarbeit" diese botanische Einleitung vorangeschickt ist, denn diese hätte entweder gründlich sein müssen oder ganz wegbleiben.

Ueber die Preisarbeit selbst sollten wir uns eigentlich des Urtheils enthalten, da der Preis ja schon ein solches involvirt, indessen dürfen wir doch einige Bemerkungen, die sich uns während des Lesens aufdrängten, nicht verschweigen. Die eigentliche Arbeit erscheint mehr als eine fleissige Compilation, weniger als eine eigene Untersuchung, woraus sich wohl der Mangel an Kritik, der überall hindurchblickt, erklärt. Für die Beschreibung der Stammpflanzen und der ihnen entsprechenden Wurzeln wäre vor Allen Otto Berg zu berücksichtigen gewesen, den Verf. nur sehr flüchtig benutzt haben kann. Die Unterscheidung der einzelnen Convolvulaceen-Droguen ist zu kurz und zu kritiklos gehalten.

Das Einzige, was der Verf. als seine eigene Arbeit in Anspruch nehmen kann, sind einige Proben mit den im Handel vorkommenden Wurzeln; diese sind aber so einfach und bieten so wenig Neues dar, dass ihnen ein grosser wissenschaftlicher Werth nicht beizumessen ist. Alle genaueren und ausführlicheren Angaben sind anderen Autoren entlehnt und zwar ohne Kritik und ohne genaue Nachuntersuchung. Nur von der Turpithwurzel wird eine Aschenanalyse mitgetheilt.

Bezüglich der weissen Mechoacanna-Wurzel ist dem Verfasser die so reiche ältere Literatur gänzlich unbekannt; er führt nur Schleiden als Gewährsmann an.

Es geht aus Vorstehendem wohl hervor, dass die Arbeit jedenfalls nicht ohne sorgfältige Kritik benutzt werden darf. Hallier. Neue chemische Untersuchungen von Dr. F. A. v. Hartsen. Nordhausen, Ferd. Förstemann. 49. 8.

Den Lesern des Archivs ist der Verfasser dieses, den Herren DDr. Theodor und August Husemann gewidmeten Werkehens bereits bekannt.

Der Verfasser ist, wie er in der Vorrede und einer psychologischen Einleitung erzählt, nicht Chemiker von Beruf, erst im späteren Lebensalter hat er sich aus besonderer Neigung der Chemie, speciell der Pflanzenchemie, zugewendet, trotzdem er kein eigenes Laboratorium besitzt und kranheitshalber nur im Zimmer arbeiten kann. Zwei am Schlusse beigegebene Holzschnitte veranschaulichen, wie es Verfasser ermöglicht, ohne grosse Vorrichtungen Destillationen im Zimmer anzustellen und übelriechende Stoffe zu entwickeln oder abzudampfen.

Die erste Abtheilung: Ergebnisse besonderer Art behandelt die Reindarstellung des Chlorophylls und der Farbstoffe verschiedener Pflanzen, sowie Gewinnung neuer Stoffe aus bis jetzt noch nicht untersuchten Pflanzen, so aus Medicago marina, Cistus Monspeliensis, Campanula glomerata etc. Es ist Schade, dass bei den neuen Stoffen meist genaue Angaben, Reactionen und Elementaranalysen fehlen, denn nur so lässt sich ja feststellen, ob man wirklich einen neuen Körper oder einen bereits bekannten vor sich hat. So hat sich das vom Verfasser als neu bezeichnete Ficin als Coumarin erwiesen. Verfasser erklärt allerdings auch, dass er das Auffinden neuer Methoden für das Wesentlichste bei der Pflanzenanalyse halte, Elementaranalysen und dergl. halte er für mehr mechanische Arbeiten.

In der zweiten Abtheilung: "Ergebnisse allgemeiner Art," ist der Gang einer Pflanzenanalyse im Umriss angegeben. Die Trennungsmittel werden eingetheilt in mechanische, chemische und physico-chemische; zu den ersten werden gerechnet Zerbrechen, Zerstossen, Auspressen etc., zu den letzten Schmelzen, Krystallisiren, Destilliren und dergl. Als chemische Trennungsmittel werden möglichst indifferente Stoffe empfohlen.

Das Werkehen ist, wie der Verfasser selbst sagt, kein zusammenhängendes Ganze, sondern es soll nur Anregungen zum Weiterarbeiten in der Pflanzenanalyse geben und dazu eignet es sich ganz gut. E. Geissler.

Chemistry: General, Medical and Pharmaceutical. Including the chemistry of the British Parmacopoeia. A Manual by John Allfield, Ph. Dr. F. C. S., Professor. Sixth edition. London: John van Voorst. 1875.

Dieses in England und N. Amerika weit verbreitete Buch ist innerhalb acht Jahren in sechs starken Auflagen erschienen. Es enthält, auf 48 Druckbogen zusammengedrängt, Alles, was Studirende der Medicin und Pharmacie nöthig wissen müssen. — Nach einer kurzen Einleitung werden die allgemeinen Eigenschaften der Nichtmetalle beschrieben; es folgen die Zeichen und Ableitungen der Namen der anderen Elemente; sodann die Grundzüge der theoretischen Chemie. Alsdann werden die gewöhnlicheren metallischen Elemente nebst ihren officinellen Präparaten, darauf die seltneren besprochen; bei den Besprechungen sind analytische Tabellen beigefügt. Nunmehr werden zunächst die gewöhnlicheren Säureradikale, dann die seltneren nebst ihren Salzen abgehandelt; auch hier ist eine analytische Tabelle für Säureradikale beigefügt. Es folgt ein kurzer Ab-

riss der systematischen Analyse. In einem weiteren Abschnitte werden die Alkaloïde, Zucker, Glycoside, Alkohole etc., Eiweiss-, Peetinstoffe, Pepsin, Fette, Harze, Farbstoffe besprochen; sodann folgt Toxikologie (Erkennung und Ausmittelung der Gifte), der sich eine kurze, instructive Prüfung kranken Harnes anschliesst.

Das Buch schliesst in der Hauptsache mit einem längeren Kapitel über quantitative Analyse, bei welcher sowohl der volumetrischen, als der gravimetrischen Methode gleich Rechnung getragen ist. Ein Ueberblick über das Wesen der Dialyse, ein Anhang, Tabellen enthaltend, sowie ein

sehr vollständiges Inhaltsverzeichniss bilden den Schluss.

Die Art und Weise, wie der Verfasser den grossen Stoff behandelt, ist ebenso instructiv, als originell; er lehrt experimentirend und führt den Lernenden unaufhörlich darauf hin, seine Schlüsse selbst zu ziehen. Nach jedem kurzen Einzelabschnitt folgen Fragen, an denen der Lernende erproben kann, ob er den Inhalt des Voraufgegangenen erfasst hat. Die Sprache ist frisch, und, man möchte sagen, von einem jovialen Ton getragen; man fühlt sich ebenso vom Verfasser der Bücher, als zu seinen Stoffen sympathisch angezogen. Eine zahlreiche Menge Holzschnitte und schematischer Darstellungen chemischer Processe erleichtert das Verständniss noch mehr. - Wir haben in unserer Literatur nur ein Buch, mit dem jenes ungefähr zu vergleichen ist, - Stöckhardts Schule der Chemie -, indessen ist jenes bedeutend umfangreicher, entspricht weitergehenden Bedürfnissen und besonders den Englischen Verhältnissen. Für Jeden, der der Englischen Sprache mächtig ist, wird Attfields Chemie eine Quelle belehrenden Genusses sein. Dass die Ausstattung dieses Werkes eine äusserst elegante und solide ist, bedarf wohl keiner besonderen Bemerkung, da wir das ja an Englischen Büchern überhaupt nicht anders gewohnt sind. Oberwiesenthal, November 1875. Dr. F. Elsner.

Year-Book of Pharmacy and Transactions of the British Pharmaceutical Conference at the eleventh annual meeting held at London, August, 1874.

Proceedings of the American Pharmaceutical Association at the twenty-secand annual meeting, held in Louisville, Ky., September, 1874.

Diese beiden Bücher, welche der Deutsche Apothekerverein alljährlich für das "Archiv" eintauscht, enthalten ungemein viel Uebereinstimmendes an Inhalt und Form. Durch sie erhalten wir Nachricht von dem inneren Vereinsleben dieser beiden bedeutenden, den Tendenzen des deutschen Apothekervereins entsprechenden, Gesellschaften, gleichzeitig aber auch Nachricht von dem jeweiligen Stande der Pharmacie in England und Nordamerika selbst.

Beide Versammlungen sind mit Festreden eröffnet. Präs. Groves theilt der British Conference zunächst mit, dass man, mit Rücksicht auf die zwischen den Apothekern und Droguisten in Irland bestehenden Zerwürfnisse, die Versammlung nicht in Belfast, wie früher verabredet, sondern in London abhalte, und hier von der Pharmaceutical Society of Great Britain, einer zweiten bedeutenden, mehr legislativen Gesellschaft eingeladen sei, deren Räume zu benutzen. Er beleuchtet sodann in drastischer Weise die augenblickliche Ausbildung der jungen Leute, und fordert einmal, nur Söhne besserer Stände anzunehmen, sodann aber, mit Hinweis auf die Ecole supérieur pour Pharmacie in Paris und das drei-

jährige Studium an derselben, eine ähnliche Einrichtung — College — für England. Er fordert ferner, dem Lehrlingmehr Ernst und Respect vor der Chemie beizubringen und warnt davor, junge Leute, die einmal gelegentlich bei einem populären Vortrage ein brillantes Experiment gesehen hätten, nun auch gleich Apotheker werden zu lassen, um ebenfalls chemisch experimentiren zu können; Chemie ist ein Lebensberuf, sagt er, ja einzelne Zweige derselben, können es sein; im Opium, in der Digitalis liegt eine Lebensaufgabe für sich. Schneidig äussert er sich nun über die Inhaber der analytischen Bureaux und klagt, dass die Befähigung dieser Sorte Analytiker die Verfälschungs- Acte so gut wie unwirksam machte. Mit diesen Leuten will er tabula rasa machen und dafür ein, der Würde des Staates und der Wissenschaft angemessenes, Laboratorium eingerichtet haben, in dem, unter Aufsicht eines hervorragenden Chemikers, jede Untersuchung von zwei befähigten Analytikern unabhängig von einander ausgeführt und nach befundener Uebereinstimmung erst veröffentlicht wird.

Redner geisselt nunmehr die Zunahme der Patentarzneien; er nennt sie: eine systematische Ausplünderung der Unwissenheit und Leichtgläubigkeit des kranken Publicums, und möchte auch diese am liebsten ganz ausrotten.

Er erwähnt die Bestrebungen des Petersburger Congresses um Einführung einer Universalpharmacopöe, möchte vorher aber gern eine Generalpharmacopöe für alle englisch sprechenden Nationen haben und verlangt, in beide nur die unbedingt wirksamsten Arzneikörper aufzunehmen.

Nachdem der Verstorbenen gedacht, bringt er zur Mittheilung, wie die Versuche der französischen Mil. Aerzte, die Mil. Apotheker unter sich zu bringen, durch das Eintreten von Bussy, Boudet, Poggiale und Dumas erfolgreich zurückgewiesen sind, und schliesst mit dem Wunsche, dass sich die englische Pharmacie bald auf die Höhe der continentalen erheben möchte.

Präs. Lowis Diehl's lange, elegante und blumenreiche Rede hat fast denselben Inhalt wie die des Präs. Groves. Er beklagt das geringe Mass wissenschaftlicher Vorbildung bei den amerikanischen Pharmaceuten, stellt die Anfrage, ob, wenn die projectirte Universalpharmacopoe zur Ausführung gelangen sollte, diese in Amerika auch wohl allseitig übersetzt und verstanden werden könne, und ermahnt zu höherem Streben unter Hinweis auf die hohe Rangstellung der französischen Militairapotheken im Vergleich zu der, welche die Apotheker in der amerikanischen Land- und Seemacht einnehmen. (Hätte auch Deutschland gleich mit anführen können!) Er anerkennt den höheren Standpunkt der Pharmacie auf dem europäischen Continent, theilt mit, dass man in England Versuche gemacht hätte zur Hebung der Pharmacie und hält es für ein gutes Omen, dass in Amerika erst vor Kurzem ein practischer Apotheker Professor an einer medicinischen Facultät geworden ist. Nach Anführung der neuesten Entdeckungen auf dem Gebiet der Pharmacie, gedenkt er der Verstorbenen, besonders Edw. Parrish und Wm. Procter - dessen Bildniss das Buch ziere - beide Philadelphienser, und hervorragend gewesene Stützen des Vereins, sowie Henry Dean (London). Er wundert sich, dass von den 20,000 Apothekern resp. Droguisten N.-Amerikas kaum ein Zehntheil diesem Verein angehört, während in England ein einziges Rundschreiben die Meldung von über 500 neuen Mitgliedern auf einmal zur Folge gehabt habe. Das Wesen der Patentmedicinen nennt er ein grassirendes Elend und eine Degradation der Pharmacie und schliesst mit dem Ausdruck der Hoffnung auf bessere Zeiten.

Naachdem bei beiden Versammlungen die verschiedenen Comités ihre geschäftlichen Functionen erledigen, werden Vorträge gehalten und am Schlusse Ausflüge gemacht. Versammlungsort der British Conference für das nächste Jahr ist Bristol, für die American Association Boston (Mass.)

Die auf der British Conference gehaltenen Vorträge behandelten folgende Gegenstände: Chemie der Chinarinde mit Bezug auf deren Gebrauch in der Pharmacie, de Vrij; Extract. cort. rad. Granati als Bandwurmmittel, derselbe; das Stearopten des Muskatnussöles, Flückiger; Chemie der Elemi, derselbe; Mittheilungen über Aconitin, Groves; officinelle Pflaster und bewährte Vorschriften für deren Darstellung, Gerhard; die Anwendung der Oelsäure in der Pharmacie, Tichborne; Modification des Liebigschen Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure, Stoddart; ein neues Lactimeter, derselbe; cort. Rhamni frangulae und ihre Präparate, Beildon; Gegenwart von Blei im Liq. Ammon. acet., Siebold; Verfälschung des Scammonium, Greenish; vier Vorträge über Blausäure von Procter, Stenstone, Siebold und Williams; Anwendung des Phosphors, Williams; Benutzung der Jodoformrückstände, Smith; Phosphorsäure enthaltende Syrupe, Daniel; Extr. Sarsaparill. liquid., Barton; Notizen über Extr. Aconit., Belladonn., Conii, Hyoscyam. und Colchic., Heathfield; pharmaceutische Confituren, Haffenden; Chinesische Pharmacie in Honkong, Hunt; Trinkwasser und seine Verunreinigung in Hauscisternen, Muir; Tuscanische Volksheilmittel, Groves; Ol. Absinth., Citronell. und Cajeput. aeth., Wright; neue Derivate von Opiumalkaloïden, Wright; Bereitung des Timethylamin, Groves.

Das Year-book enthält nach einer kurzen Einleitung alle, den verschiedensten Journalen entsammelten, Neuigkeiten, welche im Laufe des verflossenen Jahres auf dem Gebiete der Arzneimittellehre, der pharmaceutischen Chemie und der Pharmacie bekannt geworden sind; ferner neue Magistralformeln und allgemeine Notizen.

Die Proceedings enthalten, dem hier wiederholt besprochenen Plane gemäss, zunächst allgemeine Nachrichten über die Fortschritte der Pharmacie, Materia medica, organischen und unorganischen Chemie; ferner Todtenschau und Literatur. Sodann berichten die einzelnen, für diese Zwecke besonders eingesetzten, Comités über Verfälschungen und Verunreinigungen, über hervorragende Ausstellungsgegenstände, über neue Ge-

setze und über neue, allgemeine Magistralformeln.

Grössere Orginalartikel enthalten folgende Gegenstände: Der Name "Apotheker", sein Alter, Ansehen und seine Eigenthümlichkeit als unser Geschäftstitel, Patten; Reinlichkeit, eine pharm. Tugend, Ayers; Apothekergehülfen und deren Salaire, Balluff und Rittenhouse; über Hydrometer für bestimmte Zwecke, Willson; über granulirte Brausepräparate, Mattison; pulverförmige Masse für die Blue pills, Wancock; phosphorirtes Harz, Wilson; Chininlösung für subcutane Injection, Sharp; präparirtes Ricinusöl, Hohnes; Extr. Quassiae, Whall; über Suppositorien, Kennedy; über Cosmalin, Lemberger; über die Löslichkeit der wirksamen Bestand-theile der Rhabarber in Wasser, Heinitsh; die wirksamen Bestandtheile der bitteren Pommeranzenschaale, Stabler; Extr. Liquiritiae American., Miller: die wirksamen Bestandtheile der officinellen Niesswurz, Mitchell; über selbstbereitete Chemicalien, Mercan; über die chemisch reinen Mineralsäuren des Handels, Bedford; über verdünnte Phosphorsäure, Dohme; über Bromammonium, Pile; über reducirtes Eisen, Creuse; Cinchochinin, Ebert; über Colchicin, Eberbach; Santonin, Hoffmann; Reinigung der käuflichen Oelsäure, Rice.

Beide Bücher enthalten Statuten, Mitgliederverzeichniss und Index und sind in der bisher bekannten, den beiden grossen Nationen würdigen,

Weise auch äusserlich ausgestattet.

October 1875.

Dr. F. Elsner.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

5. Band, 2. Heft.

# A. Originalmittheilungen.

Die ansteckenden Krankheiten und die Mittel zur Verhütung und gegen Verbreitung derselben.

Von E. Reichardt in Jena.

Die mannigfaltigen Bemühungen auf diesem wichtigen Gebiete der Gesundheitspflege haben noch keine so greifbaren Resultate ergeben, dass man mit irgend einer Bestimmtheit Mittel gegen einzelne oder sämmtliche ansteckende Krankheiten nennen und empfehlen könnte; im Gegentheil schwindet ein empfohlenes Medicament oder Desinfectionsmittel und dergl. nach dem anderen von dem Standpunkte der Unfehlbarkeit und diese Sachlage hat leider auch zu der Annahme Anlass gegeben, die Ergebnisse der bisherigen wissenschaftlichen Forschungen überhaupt über Bord zu werfen und sich auf den Standpunkt der reinen Negation zu stellen. Eine Beleuchtung der gegebenen Thatsachen hinsichtlich der Aufgabe der Gesundheitspflege sollen diese Zeilen versuchen.

Mit welcher Erstaunen erregenden Schnelligkeit Epidemien sich verbreiten können, sobald der geeignete Boden dafür gegeben, ist bekannt, man kommt auch ohne jeden chemischen Beweis zu der unläugbaren Thatsache, dass die Luft oft Träger der die Krankheit verbreitenden und erregenden Stoffe sein muss. Vielleicht ist es gut zu erwähnen, dass die Zeit der Annahme von Geistern und neckischen Kobolden längst verschwunden ist, nicht Processionen oder sinnliche Opfer können Hülfe bringen, sondern nur thatkräftiges und verständiges Eingreifen von Seiten aller dabei

Interessirten. Die Chemie hat längst die Existenz von dem Auge direct nicht sichtbaren Gasarten erwiesen, welche häufig rasch tödtlich wirkende Gifte sind und die mikroskopischen Forschungen haben ebenso dem unbewaffneten Auge unsichtbare Thier- und Pflanzenformen erkannt, welche gerade bei den so rasch auftretenden Veränderungen der Umsetzung organischer Gemische einen wesentlichen Einfluss ausüben.

Diese gewiss wichtigsten und folgereichsten Entdeckungen haben in manche, bis dahin dunkel erscheinende Vorgänge in der Natur Licht gesendet und namentlich die neueste Zeit suchte auf diesem Wege die Ursache der epidemischen Krankheiten zu finden, und wenn nicht diese, doch die Verbreitung derselben. Hinsichtlich der kleinsten Organismen, besonders der Pilzkeime, ging man so weit, denselben nicht allein die Verbreitung der allgemeinen Zersetzung organischer Gemische zuzuschreiben, sondern versuchte mit anerkennenswerthem Fleisse, bestimmte Pilze oder bestimmte Formen derselben als Erreger - Ursache - der einzelnen epidemischen Krankheiten nachzuweisen. Es genügt wohl, auf die Annahme des sog. Cholerapilzes hinzuweisen. Ganz unzweifelhaft ist es, dass bei der Entwickelung solcher epidemischen Krankheiten namentlich in den Fäcalmassen der von der Krankheit Ergriffenen eine ungewöhnliche Masse dieser niedrigsten Organismen auftreten, mit kaum glaubhafter Schnelligkeit sich vermehren und zur Verbreitung der Krankheit, ja der bestimmten Krankheitsform, wesentlich beitragen. Allein ebenso bestimmt wurde erkannt, dass das Auftreten dieser lebendigen Wesen und namentlich diese auffällige, massenhafte Vermehrung derselben abhängig ist von dem Vorhandensein der Krankheit selbst. Die bestimmte Krankheitsform, wird durch Ansteckung von Aussen übertragen und nun trägt der so Erkrankte zunächst den Heerd der epidemischen Verbreitung in sich, sind Leute vorhanden, welche diese bestimmte Krankheitsform aufnehmen können, dazu disponirte, so geht nachweisbar die Verbreitung von dem einen, vielleicht eingeschleppten Falle aus und dann treten alle diese mit der Verbreitung verbundenen Erscheinungen zu Tage, welche nicht

gekommen wären, wenn nicht erst ein Krankheitsfall zur Entwickelung gelangt wäre. Häufig findet sich, und im glücklichsten Falle, kein der Verbreitung geeigneter Heerd; der Fall bleibt vereinzelt und die Krankheit kommt nicht zur weiteren Entwickelung. Im umgekehrten Falle verbreitet sich die Krankheit, begünstigt durch die Witterungsverhältnisse. Jahreszeit, bestimmte an die Zeit gebundene Nahrung z. B. reifendes Obst u. s. w., mit der bekannten, Erstaunen erregenden Eile.

Auf der anderen Seite war längst bekannt, dass diejenigen Zersetzungsprocesse von thierischen und pflanzlichen Stoffen, welche wir als Fäulniss bezeichnen, bei einigermassen grösserer Masse gesundheitsnachtheilige Wirkungen äussern, sogar in ganz bestimmten Formen, z. B. bei der Fäulniss von Massen pflanzlicher Reste, in den Sümpfen, tritt das Sumpffieber, Wechselfieber auf. Man hat die hierbei erzeugten gesundheitsschädlichen Stoffe mit dem Namen Miasma oder Contagium belegt, ohne damit chemisch genauer zu begrenzende Stoffe bezeichnen zu können. Miasma soll mehr die gedachten, gasartigen Stoffe bezeichnen, welche dem Boden entströmen und hier auf vorhandene, in Zersetzung befindliche sog. organische Substanzen zurückgeführt werden müssen. Contagium ist dagegen das von Kranken zu Kranken übertragene Gift oder der Ansteckungsstoff; derselbe kann ebenso gasförmig sein, jedenfalls leicht vertheilbar.

Unbestreitbar und längst vor der neueren Untersuchung anerkannt ist das Vorhandensein von Stoffen, welche derartige gesundheitsschädliche Wirkungen hervorrufen; dieselben müssen entweder in unendlich kleiner Masse die Krankheitserscheinung verbreiten und einzuleiten im Stande sein, oder von einer Beschaffenheit, die wir bis jetzt, trotz unserer so sehr gesteigerten Hülfsmittel, noch nicht nachzuweisen im Stande sind. Eine leicht anschauliche Aufklärung erwartete und suchte man in den niedrigsten Organismen oder in gewissen Uebergangsformen derselben, in den nur mikroskopisch erkennbaren Pilzkeimen oder Thierformen und ist weder

Mühe noch Geld geschont worden, um hier einfache Grundlagen zu erhalten.

Diese niedrigsten Organismen finden sich überall verbreitet, wo noch die Lebensbedingungen geboten werden und selbst dann, wenn höher organisirte Pflanzen oder Thiere längst nicht mehr sich entfalten können. Luft, Wasser, Erde verbreiten diese lebenden Wesen gemeinsam, nur auf verschiedene Weise und wo so ein Keim hingelangt und Boden findet, sich zu entwickeln, da geschieht das letztere. In kürzester Zeit entstehen aus einem Individuum, einer Zelle, Massen von neuen Zellen in millionenfacher Zahl, jede einzelne neugebildete Zelle wieder fähig, zu wandern, d. h. von Luft oder Wasser getragen zu werden, um an anderem, geeigneten Orte dieselbe Entwickelung zu beginnen. Allein ein derartiges Leben ist unmöglich ohne weitergreifende chemische Thätigkeit. Die lebende Zelle, mag sie auch noch so klein sein, bedarf zum Leben und nun vollends zu ihrer Vermehrung Nahrung und zwar bestimmte Nahrung, die sie oft selbst erst mit bereiten muss. Indem die Zelle Lebensstoffe in sich aufnimmt, andere wieder ausscheidet, tritt unbedingt ein ebenso regsamer Verkehr mit der Nahrung liefernden, äusseren Umgebung ein.

Erst spät und in neuester Zeit wurde es erkannt, dass die längst bei der Bereitung von Bier, Wein oder Branntwein benutzte Hefe nichts anderes sei, als eine Pilzform, ein Uebergangsstadium von Pilzen, welches unter geänderten Verhältnissen sich auch ändert in Form, in der Entwickelung anderer Organe, in der Art und Weise der Vermehrung. Während die eigentliche alkoholische Hefe sich in unglaublicher Masse vermehrt durch einfache Zelltheilung, bildet der unter anderen Umständen daraus sich entwickelnde Schimmelpilz fruchtähnliche Formen, welche bei dem Zerreissen unzählbare, kaum sichtbare Samen ausstreuen und der Luft, dem Wasser, dem Boden zur weiteren Verbreitung mittheilen.

Aber diese alkoholische Hefe, oder diese ganz bestimmte Uebergangs-Entwickelungsform von Schimmelpilzen besitzt die Fähigkeit, chemische Veränderungen zu veranlassen und zwar ganz bestimmte, nur dieser Form angehörende, soweit die jetzigen Forschungen Aufschluss zu geben im Stande sind, nemlich die Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure. Es genügt vollständig, auf unsere grossartigen Brauereien, Brennereien u. s. w. hinzuzeigen, um den Beweis zu liefern, wie genau der Fleiss der Menschen diese Thätigkeit des Hefenpilzes untersucht und für practische Zwecke nutzbar gemacht hat und dennoch ist es nichts weiter, als dass man die Lebensbedingungen einer bestimmten, mikroskopisch nur erkennbaren Pilzform feststellt und, weil brauchbar für unsere eigenen Zwecke, diese ausbeutet.

Das bekannteste Beispiel der chemischen Zersetzung durch Pilzformen ist zugleich das lehrreichste; es zeigt auf das Ueberraschendste, wie diese Organismen mit der äusseren Umgebung, hier der Zuckerlösung, in Wechselwirkung treten, Zersetzungen veranlassen, denn ohne Hese geht keine derartige Umsetzung des Zuckers vor sich, und der bekannte, rasche Verlauf bei der Bereitung von Wein, Bier und Branntwein ist Beweis, welche Massen von Stoff durch so niedrig organisirte Wesen verändert, in anderweitige chemische Zersetzung überführt werden können. Auf das grosse Ganze der Natur übertragen liegt aber in diesem so bekannten Vorgange auch der Weg gezeichnet, was für mannigsaltige Umänderungen chemischer Art durch so niedrig entwickelte Organismen eingeleitet und bewerkstelligt werden können!

In der That, betrachten wir die allverbreiteten Umsetzungen von den Abfällen des Thier- und Pflanzenreiches, die Processe der Fäulniss, Verwesung und Vermoderung, so findet sich all überall auch die Entwickelung dieser dem Auge meist unsichtbaren lebenden Keime und dienen dieselben wie häufig zur Kenntniss oder Erkennung der Zersetzungserscheinung selbst. Aber in dem erwähnten und bekannten Vorgange der sogenannten alkoholischen Gährung liegt noch ein anderer, gerade für diese Betrachtung wichtiger Beweis. Wir betrachten die Hefe als eine Entwickelungsform verschiedener Schimmelpilze, welche, wie diese Organismen überhaupt, auch in dieser Gestalt sich vermehren kann und

zwar mit früher nicht zu denkender Raschheit. Die Vermehrung geschieht hier durch einfache Zelltheilung, sodass weitere Organe für die Ergänzung neuer Individuen nicht auftreten, die einfachste Art genügt, die neuen, lebenskräftigen Keime zu schaffen. Aber um die Hefe als alkoholische Hefe zu erhalten, ist es nothwendig, dass Zuckerlösung vorhanden sei, gewisse Salze und namentlich auch geeignete Wärmegrade. Fehlt oder schwankt eine dieser nothwendigen Bedingungen, so spiegelt sich dies treu in der Möglichkeit oder in dem Verlaufe der Gährung wieder. Mit Steigerung der Wärmegrade strecken sich die sonst rundlichen Hefenzellen in die Länge und erlangen nunmehr die Fähigkeit, den Alkohol bei Luftzutritt in Essigsäure zu verwandeln; oder den Zucker in Milchsäure und je langgestreckter, endlich stabförmig die Hefenzellen auftreten, um so mehr sind dieselben geeignet, sog. saure Gährung hervorzurufen.

Die Erhaltung der Hefen- oder Pilzform hängt demnach von ganz bestimmten Verhältnissen ab und eine Aenderung derselben wird ebenso andere chemische Umsetzungen hervorrufen. Die Art der chemischen Umsetzung ist demnach wiederum abhängig von der Art und Beschaffenheit des die Umsetzung begleitenden Pilzes.

Diese in der Technik längst bekannte Thatsache, früher bekannt, als man mit Mikroskop die Erklärung zu bieten im Stande war, hätte vielleicht Manchen abhalten sollen, bestimmte Krankheitspilze zu suchen.

Allein abermals lehrt der Process der alkoholischen Gährung, dass die Hefe, die bestimmte alkoholische Gährungshefe, im Stande ist, diese ebenso bestimmte Zersetzungsweise des Zuckers hervorzurufen, sobald die nothwendigen Bedingungen — zuckerhaltende Pflanzensäfte u. s. w. — gegeben werden und soweit die Untersuchungen bis jetzt reichen, scheint die gleiche Wirksamkeit allen diesen Organismen eigen zu sein, die mit bestimmten chemischen Veränderungen von Gemischen auftreten. Hat sich beispielsweise eine bestimmte Form von niedrigsten Organismen in einem beson-

deren Grade der Fäulniss z. B. von Fleisch entwickelt und gelangt dieselbe auf anderes dazu geeignetes Fleisch, so tritt bei diesem letzteren sofort derselbe Fäulniss- oder Zersetzungsgrad auf, den der betreffende Organismus mit begleitet hatte. Durch Aenderungen der Bedingungen können jedoch auch diese Wirkungsweisen sich ändern, obgleich erwiesen ist, dass diese kleinsten Organismen oft weit widerstandsfähiger sind, als höher entwickelte der eigenen oder anderer Gattungen.

Wie die alkoholische Hefe überall, womöglich alkoholische Gährung hervorruft, bewirkt die Essighefe, Essiggährung, die faule Hefe Fäulniss und es steht mit diesen Beobachtungen sehr gut im Einklange, dass eine bei epidemischen Krankheiten auftretende eigenthümliche Entwickelung solcher Pilze oder Pilzformen auch die wichtigsten Verbreitungsmittel für gleiche Veränderungen in dem thierischen oder menschlichen Organismus werden. Ganz unbedingt lenken diese Vorgänge die grösste Aufmerksamkeit auf sich und sicher hat man dem Einflusse der niedrigsten Organismen bei Verbreitung der Epidemieen eine entscheidende Bedeutung beizumessen. Aber bis jetzt kann man nichts Anderes aussprechen, als dass alle diese Pilze oder jede dieser Pilzformen die zu ihrer Entwickelung nothwendigen Bedingungen haben müssen und Eins ohne das Andere nicht denkbar ist. Je enger der Kreis der durch diese Pilzentwickelung hervorgerufenen Erscheinungen begrenzt ist, je schwieriger wird es sein, die dabei nothwendigen Bedingungen festzustellen und zu erkennen, wenn man erwägt, welche Vorsichtsmaassregeln schon nothwendig sind, um nur den guten Verlauf der alkoholischen Gährung zu ermöglichen. Hat daher die wissenschaftliche Forschung bis jetzt keine bestimmten Pilzgattungen für einzelne Krankheiten beweisen können, so sucht man die Erklärung in dem bekannten Verhalten dieser niedrigsten Organismen, wo schon bestimmte Uebergangsformen im Stande sind, bestimmte chemische Zersetzungen zu bewirken, so bestimmt, dass ganz zweifellos diese Zersetzung mit der besonderen Form verknüpft auftritt,

Um so grössere Bedeutung, und bis jetzt noch ungenügend beachtet, gewinnen die Bedingungen, unter welchen eine bestimmte Umsetzung oder eine bestimmte Entwickelung von Pilzkeimen stattfindet. So weit man die Untersuchungen jetzt ausdehnte, hat man das hiermit völlig stimmende Resultat erhalten, dass eine bestimmte Krankheitsform auch einen bestimmten, geeigneten Boden zu ihrer Entwickelung bedarf, d. h. geeignete Personen, die sich schon in einem bestimmten Zustande der Empfindlichkeit oder Empfänglichkeit befinden, geeignete der Gesundheit unzuträgliche Verhältnisse der Umgebung, der Wohnung, welche die Entwickelung der Krankheit begünstigen und wie oft auf bedauernswerthe Weise sich geltend machen. Häuser, wie Strassen beweisen sich dann als Heerde der Krankheit und unerbittlich rafft der Tod die Opfer hin, bis alle oder der grösste Theil der so disponirten Personen unterlegen sind.

Tritt irgendwo Diphtheritis auf, so sind alle in dieser Gegend lebende Personen der Ansteckung ausgesetzt, die eine mehr, die eine weniger. Gelangen die bei dieser Krankheit auftretenden Pilzformen mit einer Person in Berührung und mit den die Ansteckung erleidenden Organen und findet sich hier die noch nothwendige Disposition, so entwickelt sich auch hier diese rasch verlaufende Krankheit, verbunden mit der eben so rasch vor sich schreitenden Pilzvegetation. War die Person nicht disponirt, so findet der Ansteckungspilz keinen Boden, er entwickelt sich gar nicht, oder was eben so oft beobachtet, in einer rasch untergehenden und nicht schädlichen Form, demnach geändert mindestens in der Wirkung, treten die Pilze auf und verschwinden alsbald.

Genau so, wie bei der alkoholischen Gährung, ohne Zucker keine Gährung durch Hefe; bleibt letztere ein wenig zu lang der Wirkung der Luft ausgesetzt, so entsteht nicht mehr Alkohol aus dem Zucker, sondern ebenso rasch Säure und war die Aenderung der Hefe noch weiter fortgeschritten, so ist dieselbe fähig, Fäulniss zu erregen. Dieselbe Hefe, nur etwas geänderte Form und dann ganz andere Wirkung!

Stellt man, um Grundsätze fest zu halten, als allgemeine Bedingungen für solche Gährungserscheinungen fest: Wärme, Wasser, Luft und nun noch das durch die Hefen- oder Pilzform zersetzte Material, den Zucker oder die bei einer bestimmten Krankheitsform auftretenden noch unbekannten Substanzen, so ist leicht denkbar, welche Mannigfaltigkeit in den Zersetzungserscheinungen durch Aenderungen innerhalb der einzelnen Bedingungen entstehen kann. Die eine Zersetzungsweise bedarf etwas mehr Wärme, weniger Wasser, den ungehinderten Luftzutritt oder kann nur bei Gegenwart ganz besonderer Materialien, die zu dem bestimmten Vorgange nothwendig sind, stattfinden. Und diese so unendlich vielfache Gestaltung erschwert gewiss die genaue Kenntniss einer bestimmten Gährungserscheinung sehr bedeutend und öffnet auch hier ein noch unbegrenztes Feld der Forschung, was bei der bisherigen Betrachtungsweise der in innigstem Zusammenhange stehenden Vorgänge bei epidemischen Krankheiten noch zu wenig Beachtung fand. Vielleicht geben diese Zeilen Anlass zu genauerer Beobachtung der Gährungsbedingungen, hoffentlich führen sie hier und da zur Kenntniss der besonderen Gährungsmaterialien. Vielleicht lehrt aber diese nur der practischen Beobachtung entlehnte Auffassung von Neuem, dass die Entwickelung einer bestimmten Pilzform eben einen dazu geeigneten Boden, d. h. die dazu nothwendigen Bedingungen voraussetzt und eines ohne das Andere eben nicht vorkommen kann.

Um so mehr Aufmerksamkeit nehmen die äusseren Verhältnisse in Anspruch, welche eine derartige Entfaltung einer Epidemie ermöglichen. So wenig man auch im Stande war, bestimmte Krankheitspilze nachzuweisen, so wenig ist in Zweifel zu ziehen, dass diese niedrigsten Organismen bei sehr vielen und namentlich ansteckenden Krankheiten in auffallender Weise auftreten und sicher auch zur Verbreitung mit beitragen, sei es als Träger des Ansteckungsstoffes, sei es als thatsächliche Erreger der mit der Krankheitsform verbundenen chemischen Zersetzungsprocesse.

Sind die Pilze allein diese Krankheitserreger und Verbreiter? Diese Frage ist ebenso eine noch völlig offene; sehr viele Fälle deuten darauf hin, dass auch giftige, gesundheitsnachtheilige Stoffe, unter Umständen die Krankheit oder Krankheitsform verbreitende Gase oder Bestandtheile der Luft auftreten, z. B. die so rasche Uebertragung bei schlecht eiternden Wunden auf andere näher oder entfernter gelegene ansteckbare Kranke und die folgende, vielleicht unaufhaltsame Blutzersetzung. Bei der schon an und für sich schwierigen, ja unmöglichen Nachweisung einer einzelnen Pilzzelle, welche unter Umständen wie leicht von der Luft verbreitet werden und überall die ihr eigene Zersetzungsthätigkeit hervorrufen kann, ist ein Ausschluss der Gegenwart derselben unmöglich, und nicht nur die Luft, selbst der Hülfe spendende Arzt kann ganz unbewusst Träger des Ansteckungsstoffes sein, mag derselbe gasförmig, flüssig oder fest sein oder die Form solcher Organismen besitzen.

Auch diese Anschauung führt wiederum zurück, nicht auf die Ansteckungsstoffe selbst, denn diese kennen wir bis jetzt zu wenig, sondern auf die allgemeinen Verhältnisse, welche besonders gesundheitsnachtheilig wirken, und diese fernzuhalten und zu beseitigen ist und bleibt die Aufgabe der Gesundheitspflege; es wird dieselbe auch keineswegs geändert durch die bisherige unvollkommene Kenntniss der einzelnen Erscheinungen.

Zwei grosse, verbreitete Processe sind in der Natur ununterbrochen thätig, Reste von Thier und Pflanze zu zerstören — Fäulniss und Verwesung. Die Verwesung ist langsame Oxydation, langsame Verbrennung und liefert wie diese endlich Kohlensäure und Wasser, bei dem Stickstoff allmählich Salpetersäure und so würden die das Organische zusammensetzenden Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff wieder in einfachste Sauerstoffverbindungen überführt sein, die, wenn nicht in ungewöhnlicher Menge geboten, der Gesundheit nicht nachtheilig sind. Auch Schwefel, Phosphor u. s. w. geben hierbei Schwefel- und Phosphorsäure. Die thatsächliche Verbrennung

organischer Substanzen würde unter allen Umständen zu der Gesundheit nicht nachtheiligen chemischen Verbindungen führen und ist, wenn nöthig, stets als bestes Hülfsmittel zu bezeichnen, aber in wie vielen Fällen, z.B. im bedeckten Boden, nicht zu erreichen.

Der Fäulnissprocess schreitet dagegen bei Abschluss der Luft und des Sauerstoffes vor und bildet demgemäss sauerstoffarme oder gänzlich davon freie Verbindungen, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe (Sumpfgase), Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ammoniak und als Rückstand im Grossen Kohlen oder kohlenstoffreiche Gemische. Diese Producte der Fäulniss sind meistens sehr unbeständig, nehmen mehr oder minder rasch noch Sauerstoff auf und derartige Gase sind den höheren Thieren, welche selbst Sauerstoff im Athmungsprocesse als Nahrung verbrauchen, Gifte. So bestimmt dies erkannt ist, so ist es doch auch gewiss, dass man die gewöhnlichen Heerde der Fäulniss nicht auch als die bestimmten Quellen von Krankheiten bezeichnen kann, sie können es allerdings werden, wie sogleich noch zu erörtern ist. Wie viele Leute haben Beschäftigung mit faulenden Stoffen im Transport, oder wie häufig werden solche giftige Gase bei vorsichtiger Handhabung in kleinen Mengen eingeathmet ohne bleibenden Nachtheil, ohne dass irgend eine bestimmte Krankheit darnach sich einstellt. So weit es bis jetzt möglich war, auf derartige gasförmige Beimischungen der Luft einzugehen, so weit sind auch gewissermassen verneinende Resultate erhalten worden, d. h. entweder war es überhaupt nicht möglich, solche giftig wirkenden Gase nachzuweisen oder die gefundene Menge war so unendlich gering, dass man unmöglich die Entstehung einer bestimmten Krankheit und noch weniger die epidemische Verbreitung davon abhängig machen konnte. Alle derartigen Untersuchungen ergeben dagegen mit völliger Bestimmtheit, dass die Ansteckungsstoffe, mögen sie gasförmig sein oder in den vielbesprochenen Organismen sich finden, bei den zu der Fäulniss zu zählenden Zersetzungserscheinungen auftreten und entstehen. Nach den mit Fleiss vorangestellten Besprechungen über die bekannteren Gährungserscheinungen ist ein solcher Vorgang leicht denkbar und erklärlich, eine weiter fortschreitende Fäulniss wird ihre ganz besonderen Zersetzungsproducte, besondere Gährungsstoffe oder auch Pilzformen führen, welche überall die gleiche Art der Umsetzung zu veranlassen im Stande sind und vielleicht nur in kurz vorübergehenden Momenten auftreten oder verschwinden u. s. w. Bei Cholera und Typhus hat man die Beobachtung gemacht, dass gerade die Fäcalstoffe kurze Zeit nach der gewöhnlichen Entleerung dieses Stadium durchmachen, in welchem ansteckende Stoffe auftreten. Bei anderen Krankheiten mögen die Bedingungen oder die die Ansteckung bewirkende Zustände etwas anders sein; gewiss ist es Aufgabe der Forschung, jetzt mehr diesen äusseren Verhältnissen Aufmerksamkeit zuzuwenden, um diese kennen und bekämpfen zu lernen.

Der Fäulnissprocess liefert stets Producte, welche in grösserer Menge gesundheitsnachtheilig wirken, in besonderen Fällen erzeugen sich nach bis jetzt gewonnenem Einblicke endlich auch durch ihn diese direct noch nicht bekannten Ansteckungsstoffe. Die Verwesung liefert dagegen als Endergebniss die Verbrennungsproducte, weit beständigere und unschädlichere Formen, welche sofort wieder von den Pflanzen als Nahrung Verwendung finden. Jedoch sind Kohlensäure, Wasser, Salpetersäure eben die Endergebnisse und ehe diese allein entstehen, treten eine ganze Reihe Zwischenformen auf, die den Fäulnissproducten theilweise nahe stehen, auch namentlich mit der Entwickelung von Pilzen verbunden sind; meistens treten aber schon höher entwickelte Formen auf, welche bei Weitem weniger mit den gesundheitsnachtheiligen Wirkungen begleitet zu sein scheinen. Immerhin beanspruchen auch diese Zustände aufmerksame Beobachtung und dürften hier und da mit in Rechnung zu ziehen sein.

Betrachtet man die so versuchte Characteristik der Entwickelung von Ansteckungsstoffen bei epidemischen Krankheiten vom chemischen Standpunkte aus, um derselben entgegen zu wirken oder diese Stoffe zu zerstören, so würden die Mittel keineswegs durch die Entdeckung eines bestimmten Krankheitspilzes oder eines bestimmten Ansteckungsstoffes beeinflusst werden können. Welcher Natur diese unbedingt vorhandenen Stoffe sein können und müssen, ist völlig klar; entweder liegen sie in den Pilzformen oder den damit verbundenen, vielleicht in ihnen enthaltenen Substanzen, oder sind es Gase, Flüssigkeiten u. dergl., die durch die Zersetzung pflanzlicher und thierischer Reste, von Fäcalstoffen, sich erzeugt haben und dann gehören sie unbedingt zu den sauerstoffarmen Verbindungen, wie sie als unvollkommene Zerstörungsproducte bei diesen Zersetzungserscheinungen nur vorkommen können. Der Chemiker wird ebenso wenig den einzelnen Pilzkeim herausgreifen und tödten können, wie den Ansteckungsstoff allein herausziehen, er richtet sich gegen die ihm wohlbekannten Processe und gegen die zur Fäulniss und angehenden Verwesung nothwendigen Bedingungen, um hier die Ursache zu bekämpfen und zu beseitigen, ohne welche der Ansteckungsstoff überhaupt nicht entstehen kann. Dass bei lebenden Wesen oder in der nächsten Umgebung derselben nicht immer die schroffsten Mittel in Anwendung kommen können, wie z. B. Verbrennung, liegt auf der Hand und führt zu Untersuchungen über die Brauchbarkeit von diesem oder jenem Materiale und über Mangel an Vorschlägen haben wir uns jetzt nicht mehr zu beklagen.

Aber die Gesundheitspflege richtet sich natürlich auch auf die als schädlich erkannten Zersetzungsprocesse selbst und sucht diese aus der Nähe der menschlichen Wohnungen zu entfernen oder die nachtheiligen Wirkungen zu schwächen.

Die Verwesung organischer Stoffe wird stets nur möglich sein, wenn genügend Luft oder Sauerstoff zutreten kann, jede Beschränkung führt mehr oder weniger zur Fäulniss. Dumpfe, der Luft wenig zugängliche Zimmer zeigen sofort die riechenden Gase der Fäulniss oder Vermoderung. — Ausdruck für das gemeinsame Auftreten von Fäulniss und Verwesung. — Würde man so viel lockere Erde, lockerndes Stroh den Abwurfsstoffen zufügen können, wie beispielsweise auf dem Acker es selbst geschieht, so würde die Verwesung ohne alle nachtheiligen Folgen für die Gesundheit verlaufen, da

hier soviel Erdbestandtheile vorhanden sind, dass selbst die gasförmigen Producte zurückgehalten und später von den Pflanzen als Nahrung verwendet werden. Je weniger Luftzutritt, um so weniger Verwesung, um so mehr Fäulniss.

Die als Thatsachen hervorzuhebenden Ergebnisse der bisherigen Betrachtung sind demnach: Fäulniss und unvollkommene Verwesung liefern Producte, namentlich gasförmige, welche unbedingt gesundheitsnachtheilig und in einigermassen grösserer Menge als Gifte zu bezeichnen sind. Die bis jetzt festgestellten Ergebnisse hinsichtlich der Entstehung der Ansteckungsstoffe führen auf die gleichen Processe oder Zustände in der Zersetzung organischer Materien hin.

Pettenkofer suchte desshalb den Heerd der Entstehung solcher Ansteckungsstoffe im Boden. Jeder Boden, welcher lange mit Wohnungen überbaut und bewohnt wurde, enthält reichlichst Abfallstoffe, welche namentlich durch die leider eingebürgerte Sorglosigkeit in überreichem Maasse dem Untergrunde von jeher zugeführt wurden. Während die Pflanzendecke etwa eindringende Reste von Thier und Pflanze bald verschwinden lässt, indem die Producte der Verwesung als Nahrung dienen, häufen sich ohne diese derartige Substanzen im Boden an, dringen noch in tiefere Schichten, aus denen wir vielleicht unser Wasser zur menschlichen Nahrung entnehmen.

Pettenkofer gab mit vollem Rechte dem Steigen und Fallen des im Boden stehenden, sog. Grundwassers eine vorher nicht erkannte Bedeutung, denn die hier vorhandenen organischen leicht zersetzbaren Stoffe, Reste von Abwurfsstoffen oder diese noch selbst, treten bei dem Fallen des Grundwassers mit der nachdringenden Luft in Berührung und werden umgekehrt bei dem Steigen wieder grösseren Mengen von Feuchtigkeit ausgesetzt. Beide Erscheinungen, das Steigen oder Fallen des Grundwassers bringen geänderte Verhältnisse für die möglichen Umsetzungsprocesse hervor und dass diese leicht einen gefährlichen Character erhalten können, ist nach

den vielfachen Beobachtungen nicht zu bezweifeln. Das Letztere ist jedoch nicht nothwendig, denn die gewöhnlichen, bekannten Zersetzungsproducte, welche hier auftreten, sind keineswegs so gefährlich, sie werden es aber, sobald, vielleicht durch Aussen eingetragen, Ansteckungsstoffe zutreten und nun in bekannter Schnelligkeit sich vermehren.

Zweifellos ist festgestellt, dass da die Epidemieen ihre Heerde zur Verbreitung haben, wo gleichzeitig Moder und faule Zersetzung, Fäulniss oder unvollkommene Verwesung vorhanden sind. So wird dann die Erde, welche an und für sich mit der Zersetzung leicht zugänglichen Stoffen beladen ist, zum Träger der Ansteckungsstoffe, die sich vielleicht ebenso hier weiter entwickeln oder auch nur verbreiten können.

Dass Wasser, welches einem so verunreinigten Boden entnommen wird, nie den Anforderungen an reines Quellwasser, reine Nahrung, entsprechen kann, ist wohl ebenso selbstverständlich und führt dies zu der zweiten Aufgabe hinsichtlich des bewohnten Bodens, hier, wenn irgend möglich, kein Wasser zur Nahrung zu entnehmen. Es darf dabei wohl nur darauf hingewiesen werden, wie oft die Verbreitung von gefährlichsten Epidemieen auf Brunnen zurückgeführt werden konnte. Aber das fliessende Wasser bürgt auch noch die Gefahr in sich, dass es als Träger der Ansteckungsstoffe vermöge der Beweglichkeit dieselben oft weit und rasch verbreitet.

Die Luft tritt sodann als geflügelter Träger schädlich wirkender Substanzen hinzu, kann jedoch am Leichtesten erneuert und in stärkere Bewegung versetzt werden.

So ist es nothwendig, die ganze äussere Umgebung des Menschen in den Beobachtungskreis zu ziehen, aber die Mittel zur Verhütung oder namentlich gegen die Verbreitung der ansteckenden Krankheiten sind, vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, unbedingt da zu suchen, wo es gilt, den unvollkommenen Zersetzurgsprocessen organischer Materien entgegen zu treten, sie zu verhindern, zu beseitigen, sie unschädlich zu machen.

Die Erkenntniss dieser im Ganzen sehr einfachen Sachlage führt dann von selbst zu den einzelnen Gegenmitteln, welche einer später folgenden Besprechung vorbehalten werden.

Jena im Januar 1876.

# Documente zur Geschichte der Pharmacie.

Von F. A. Flückiger.

(Schluss.)

68.

Der Stadt Mag de burg ernewerte Apotheken-Ordnung .... benebst billigen Taxa und verzeichnüs aller medicamenten so in beyden Apotheken zu finden. 1666. 124 S. (Göttinger Bibl.).

Catechu seu Terrae japponicae ein Loth 12 Gr., so viel wie Aloëholz, während z. B. Benzoë (Asa dulcis) nur 2 Groschen, Perubalsam 6 Gr., Campher 3 Gr., Opium 6 Gr., Gutti 8 Gr., Myrobalani 2 Gr., Copal 4, Rhabarber 6, Mastix 3.—Catechu gehörte somit zu den allertheuersten Drogen jener Zeit! Semen Ricini indici majoris, grana Tylli ein Stück 2 Pf. Unter den Drogen "quorum valor modò crescit, modò decrescit," die daher nicht taxirt sind: Piper album, Piper aethiopicum, Piper longum, P. nigrum und P. turcicum, Grana Paradisi.

Diese Taxe hat eine auffallende Aehnlichkeit mit derjenigen von Wittenberg vom Jahr 1646 (No. 50 oben), welche so weit geht, dass z.B. in beiden Taxen, ohne Zweifel ursprünglich durch ein Versehen des Setzers, Piper indicum aethiopicum gedruckt steht, wo Piper album indicum zu lesen wäre.

69.

E. E. und hochw. Raths der Stadt Leipzig vor die Apotheken daselbst ..... Taxa. Leipzig Februar 1669. 105 S. (Bibliothek des Geh. Med.-Rathes Herrn Prof. Phoebus in Giessen.)

Terra Japponica seu Catechu, quae â quibusdam pro composito habetur, Loth 12 Gr. Terra Orliana 2 Gr., Lignum colubrinum Loth 6 Gr., Lignum Ebeni, Lignum nephriticum. Folia thee Loth 4 Gr. Folia oleae, Olivenbaumsblätter Handvoll 3 Pf. - Unter den Drogen "quorum precium saepiuscule variat", die daher hier nicht taxirt sind: China chinae, Contrajervae radix, Succolata.

Die Bemerkung in Betreff des Catechu bezieht sich auf die damals wiederholt erörterte Frage, ob dasselbe mineralischer Natur sei (vergl. Pharmacographia pag. 214.)

Zum ersten Male wird hier Chinarinde genannt. Diese Taxe ist merkwürdigerweise 1685 und 1689 unverändert wieder aufgelegt worden; erstere Ausgabe besitzt die Univers,-Bibl. in Jena; über letztere vergl. hiernach Nr. 87.

### 70.

Ernewerte Ordnung des heyl. Reichs Stadt Franckfurt a/M. . . . betreffend . . . . Apotheckern . . . . 1669. 111 S. (Göttinger Bibl. und British Museum.)

Amuleta contra pestem Crollii, Herzschild wider die Pest. - Balsamus indicus niger, seu peruvianus, B. mexicanus indicus albus, Balsamus Tolutanum. Da Copaivabalsam nicht genannt wird, so dürste er wohl unter dem weissen indischen Balsam zu verstehen sein; Tolubalsam wird meines Wissens nirgends früher ausdrücklich unter diesem Namen aufgeführt. - Für eine merkwürdig frühzeitige Verbreitung der Chinarinde nach Deutschland spricht die Stelle, die sie in dieser und der vorhergehenden Taxe gefunden zu einer Zeit, wo sie in England auch eben erst in Aufnahme kam. Die vorliegende Taxe notirt China Chinae freilich noch mit 50 Kreuzer das Quintlein. 1 Loth Opium kostete nur 16 Kreuzer, Campher nur 8 Kr., 1 Quintlein Perubalsam 8 Kr.

Grana Tiglii, mit 16 Kr. das Loth taxirt, mochten damals auch noch eine seltenere Droge sein. Mastiche alba cyprina deutet auch wieder für dieses Harz auf Cypern. Oleum Chamomillae destillatum verum 1 Loth 4 Gulden, Ol. Chamomill. roman. 1 Loth 2 Gldn., Ol. Rosarum verum

1 Loth 15 Gldn., 1 Tröpflein 4 Kreuzer. Semen Lycopodii. Terra Jappomia seu Catechu 1 Loth 16 Kreuzer. Semen Lycopodii 1 Loth 16 Krzr., wie Semen Petroselini macedonici (Athamanta macedonica Sprgl.) Herba Theé 1 Loth 20 Kr., Succolata 1 Loth 6 Kr. Oleum Elemi destillatum 1 Loth 3 Gldn. Lignum colubrinum 1 Loth 8 Kr.

# 71.

Catalogus et valor medicamentorum . . . . in officinis Hafniensibus prostantium. Kopenhagen 1672. 125 S. (British Museum und Göttinger Biblioth.) In lateinischer, dänischer und deutscher Sprache; die Vorrede hebt hervor, dass die erste Taxe 1619 erlassen worden und 1645 wieder aufgelegt worden sei (vergl. oben No. 40 und 49) und führt die eben in Kopenhagen thätigen 15 Aerzte und 4 Apotheker namentlich vor. Die Apotheken hiessen zum König Salomo, zum Elephanten, Löwen und Schwan.

Cortex Chinae de China 1 Drachme 3 Schilling, Crocus Anglicus, Arragonicus, Austriacus und Orientalis, Folia Guaiaci, Franzosenholzblätter, die meines Wissens sonst nirgends gebräuchlich waren. Herba Thee. Resina ligni Aloës. Muscus catharticus islandicus; die isländische Flechte galt sonderbarerweise als Purgans (vergl. Pharmacographia 670). Radix Angelicae italica und Rad. Angelicae danica, erstere zweimal so theuer wie die einheimische. Radix Calami indici veri. Sandaraca s. gummi Juniperi seu Vernix. Balsamum indicum album, Bals. indicum nigrum seu de Peru, Balsamum Mexicanorum. Der letztere Balsam dürfte wohl auch von einer Myroxylon-Art abstammen, wie aus Francisco Hernandez, Nova plantarum, animalium et mineralium mexicanorum historia, Romae 1651 fol. 51, zu schliessen ist.

Zinck seu Spiautr ist mir in ältern Taxen sonst nicht begegnet.

# 72.

Eines hochw. Dom Capituls der hohen Stiffts-Kirchen und E. E. Raths zu Halberstadt ernewerte Apotecken-Ordnung und Taxa. 1672. 106 S. (Univers. Bibl. Jena).

Sperma ceti seu Halosantos 1 Loth 10 gute Gr., Succinum album electum 2 Gr. Cortex Chinae fehlt.

### 73.

Erneuerte und verbesserte Medicinal- und Apotheker Ordnung . . . . . Johann-Ernstens, Hertzogs zu Sachsen etc. ..... samt beygefügter Taxa derer in der privilegirten Apotheken zu Weimar befindlichen Wahren und Artzeneyen. 1674. 121 S. (Göttinger Bibl.).

Bietet für den vorliegenden Zweck nichts; Chinarinde fehlt. Eine Ausgabe der Bibl, zu Jena trägt kein Druckerdatum, sondern nur dasjenige des Erlasses dieser Ordnung: 19. November 1673.

### 74.

Medicamentorum tam simplicium quam compositorum simul et materialium utriusque Pharmacopaeiae, electoralis civitatis Straubinganae, jussu electoralis regiminis sumptibus senatus civici Straubingani edita. 1677. 29 S. Folio. (Münchener Bibliothek).

Eine Drachme folgender ätherischer Oele kostet 45 Kreuzer: Oleum Macidis, Majoranae, Rhodii; 40 Kr.: Ol. Angelicae, Caryophyllorum, Nucis moschatae, Rutae. 30 Kreuzer: Ol. Absinthii, Aurantiorum corticum, Chamomillae, Citri, Galbani, Salviae; 16 Kr.: Ol. Foeniculi, 6 Kr. Ol. Anisi. - Oleum Rosarum fehlt.

Eine Drachme Cortex Chinae 30 Kr., Lignum Aloës nur 15, Radix Sarsaparillae 8 Kr.

## 75.

Apotheken-Ordnung und Taxa derer in denen Apotheken der churfl. Sächs. alten freyen Berg-Stadt Freybergk in Meissen befindlichen Medicamenten und Materialien. . . . 1680. 69 S. (Göttinger Bibl.).

Carbones petrae, Stein-Kohlen, ein Loth 4 Pf. Cortex Chinae de China verus ein Loth 2 Rthlr. Fructus Balsami Indici. Terra Catechu s. Japponica ein Loth 12 Gr. Aqua Aurantiorum florum seu Naphae findet sich nicht in allen Taxen dieser Zeit. — Steinkohlen als Droge sind gewiss merkwürdig genug!

#### 76.

Valor sive taxatio medicamentorum . . . quae in officinis Francofurtanis prostant. Frankfurt a/M. und Jena 1680. 111 S. 4°. (K. öffentl. Bibl. zu Stuttgart).

Balsamum Tolutanum. Balsamus Indicus niger seu Peruvianus. Balsamus Mexicanus indicus albus. China Chinae 1 Quintl. 50 Kreuzer. Gummi de Peru, Gutta gemouh, ein starck purgierend ausgetrockneter Safft aus dem Königreich Patano in OstIndien 1 Gran 2 Pfennig.

#### 77.

Taxatio seu valor medicamentor.... in officina pharm. Isnacensi (Eisenach) prostant. — Jena 1681. 87 S. 4°. (K. öffentl. Bibl. zu Stuttgart, auch Göttinger Bibl.).

Amuletum contra pestem cum arsenico No. 1 Gr. 2, pf. 4, sine arsenico 1 Gr., 6 pf., China de china 1 Quintl. 7 Gr. Lignum Camphorae. Flores Benzoës per retortam facti vel crystallini Quintlein 16 Gr. Semen Lycopodii Loth 4 Gr.

## 78.

Fürstl. Sächsische erneuerte und verbesserte Ordnung ..... nebst beygefügtem Tax ..... Meiningen 1681. 153 S. (Univers. Bibl. Jena). Ohne besonderes Interesse.

#### 79.

Consignatio et taxa omnium medicamentorum .... quae in officina pharm. Cellensi prostant. Zelle 1682. 147 S. (Göttinger Bibl.)

Marchasita officinarum seu plumbi cinerei, lapis pyrites Wissmuht, Silberweiss. — Marchasita pallida, Zinck, das Loth 1 Mgr. Terra japonica, Catechu, das Loth 6 Mgr., Radix Costi dagegen nur 1 Mgr., Curcuma 6 Pf., Rad. Rhabarbari electi veri Loth 6 Mgr., ebensoviel Herba Thee,

Gutti 3 Mgr., Opium 4, Campher 4 1/3, Semen Lycopodii. Lignum Sassafras seu Xylomarathri, Fenchelholz. China de China wird nur genannt unter denjenigen Drogen, welche sich grosser Preisschwankung halber nicht bleibend taxiren lassen; eine besondere Abtheilung für solche Stoffe findet sich in vielen alten Taxen. Crocus austriacus optimus mit der sonderbaren mir nicht verständlichen Uebersetzung Rosen- oder Ruschen-Safran, neben Crocus communis anglicus, Zingiber finum album, Belladin-Ingber (vergl. No. 42 und Pharmacogr. 575). Balsamum Indicum seu Peruvianum 1 Loth 9 Mgr., Bals. Indicum siccum 1 Loth 12 Mgr., Balsamum Americanum album fluidum seu oleum de Cupayba Loth 6 Mgr. Balsamum Indicum resinosum. — Flores Zinck.

Die im übrigen unveränderte Auflage dieser Taxe von 1687 unterscheidet sich durch abweichenden Titel: "Taxa pharmaceutica officinarum Cellensium, Verzeichnüss . . . aller . . . Artzneyen, die in ihrer hochfürstl. Durchl. Hoffapotheken zu Zelle .... zufinden seynd."

80.

Catalogus od. Verzeichnüss sowohl aller chymischen als galenischen Artzeneyen, die in ihrer Churfürstl. Durchl. zu Sachsen Hof-Apothecken in Dressden mit höchstem Fleiss praepariret und zu finden seynd ..... zum Druck befördert durch Christian Schmidt, churfürstl. Sächs, dieser Zeit bestallten Hof-Apotheker. 138 S.; keine Preise. Dresden 1683. (Göttinger Bibl.)

Aus diesem sehr reichhaltigen Catalogus sind erwähnenswerth: Herba Cha (Species Thee), Bon Coffi Grana, Cacao (Cacahuatl), Caffe und Cacao dürften wohl als Neuerungen in deutschen Apotheken zu betrachten sein. — Pajaneli, Benginelle, unter den Früchten, mir nicht bekannt. Cassia caryophyllata, die jetzt verschollene Innenrinde der brasilianischen Lauracee Dicypellium caryophyllatum Nees. Hier sowie in der vorhergehenden Taxe treffen wir ausdrücklich Balsamus Coapoibe, daneben Balsamus indicus albus und Balsamus peruvianus, ferner Copal. Den

vier stereotypen Stärkemehlsorten aus Arum, Bryonia, Iris, Paeonia, welche in keiner Apotheke jener Zeiten fehlten, fügte die kurfürstliche Hofapotheke noch Fecula Mechoacae (Mechoacannae) und Fecula Serpentariae bei, letztere aus dem damals so genannten Wurzelstocke von Polygonum Bistorta.

Oleum Cochleariae destillatum und Oleum Sassafras destillatum mögen als weitere Belege für den Reichthum der fürstlichen Pharmacie angeführt werden; das Sassafrasöl hat um dieselbe Zeit auch Angelus Sala dargestellt und beschrieben.

Dass die wohlausgestattete kurfürstliche Apotheke zu Dresden ihre Schätze in einem eigenen Catalog vorführte, ist nicht so sehr auffallend; es scheint aber auch üblich gewesen zu sein, dass Privat-Apotheker ihren Geschäften derartige und noch ausführlichere Schriften widmeten, was wohl unstreitig ein sehr günstiges Licht auf die damalige deutsche Pharmacie wirft, selbst wenn man der pedantischen Schreibewuth jener Zeiten Rechnung trägt.

Ein derartiges ehrenwerthes Document stellt No. 43 oben, das "Regimen" der Büttner'schen Apotheke zu Görlitz vom Jahre 1629 dar. Als zweites wäre aus Nürnberg vom Jahre 1663 anzuführen: "Designatio medicamentorum omnium in pharmacia Oellingeriana praestantium." (Nürnberger Bibliothek). Ein drittes Beispiel bietet die Apotheke zum goldenen Hirsch zu Giessen dar in dem unter No. 85 hiernach aufgeführten Catalog von 1688.

# 81.

Catalogus et valor omnium medicamentorum . . . . in pharmacopoliis Rigensibus prostantium . . . . Riga 1685. 112 S. (Göttinger Bibl.)

Chinae Chinae cortex 1 Quint 6 Mark, ein sehr hoher Preis, da z. B. 1 Quint orientalischer Perlen nur doppelt so viel kostete, 1 Loth Jalape 1 M. 2 Gr., 1 Loth Sarsaparillae 1 M., 1 Loth Balsamum peruvianum 5 M. 2 Gr.

Catalog, et taxatio medicamentor... quae in offic. Pharmaceuticis civitat. Argentoratensis prostant. Strassburg 1685. 83 S. 4°. Herausgegeben von dem Stadtphysicus und Prof. der med. Facultät, Marcus Mappus. (Strassburger Bibliothek).

Semen Lycopodii. Gummi Guttae de Peru. Sotirellae parvae. Der letztere sonderbare Name bedeutet ein Zahnmittel in Latwergen - oder Pulverform.

An dieser Stelle möge auch folgender Schriften gedacht werden, welche strenge Bestimmungen über die Bereitung der gepulverten Gewürze enthalten:

a) Der Statt Strassburg renovirte Wurtz-Ordnung de Anno 1670. 3. Sptbr. 8 S. fol. — Unter den Gewürzen stehen neben Pfeffer in erster Linie Saffran "vom Adler" und Nägelein "ohne Capleten oder Fusti." Die nähere Bezeichnung des Safrans ist eine übel verstandene Uebersetzung von Aquila in den Abruzzen, jener Landschaft am Fusse des Gran Sasso d'Italia, welche bis zu Anfang unseres Jahrhunderts der Safrancultur wegen hoch berühmt war. Dieselbe hat sich in manchen Ortschaften des Aterno-Thales, in welchem auch Aquila selbst liegt, bis zur Stunde in nicht unbedeutendem Umfange erhalten, so z. B. in Barisciano, San Demetrio, Navelli. Doch scheint jetzt wenig mehr von diesem Abruzzen - Safran in den Handel zu gelangen. #)

Capleten italienisch cappelleti (Hütchen), sind die abgefallenen Blumenblätter, Fusti die Blüthenstiele der Nelken; beide kamen als billiger Zusatz zu den guten nicht aufgeblühten Gewürznelken im Handel vor, leztere noch jetzt. Die vorliegende Verordnung verbot beide.

b) Der Stadt Strassburg renovirte Wurtz-Ordnung De Anno 1679, 15. Novbr. 8 S. fol. Italianischer Zimmt-Safran vom Adler. - Der Zimmt ist wohl nur durch einen ungeschickten Setzer in nähere Beziehung zum Safran gerathen.

<sup>\*)</sup> vergl, H. Groves, Pharm, Journ, VI (1875) 215.

c) Ordonnance de la Ville de Strasbourg pour les épiceries. Renouvellée en l'année 1679. 8 S. fol. Hier einfach "Ville de Strasbourg", in den beiden deutschen: des heil. Reichs freye Stadt. —

Saffran magliane ou bon Saffran de France.

Die Magistrate vieler Städte erliessen derartige polizeiliche Verordnungen über die Gewürze. —

#### 83.

Reformat. od. ern. Ordng. des h. Reichs Stadt Franckfurt a/M.... beneben dem Taxt und Werth ..... 1686. 111 S. (Göttinger Bibl.)

Amuletum contra pestem (in der Taxe, No. 32 oben, von 1612 nicht vorhanden), China China, Oleum Rosarum, Semen Lycopodii, Catechu, Ol. Chamomillae, Grana Tiglii stehen noch auf derselben Höhe wie in der Frankfurter Taxe (No. 70) von 1669. Gutti dagegen kostet nur noch 2 Pfennige der Gran, Sassafras das Pfund 36 Krzr.

### 84

Dess H. Reichs-Statt Ulm erneuerter Tax. . . . 1687. 121 S. (K. öffentl. Bibl. zu Stuttgart).

Radix Angelicae Styriacae. Cortex Chinae de China 1 Drachme 12 Kreuzer. Gummi Gamandrae, Ghittae, Guttae, Guttae gemou, Gummi de Jemu seu de Peru, ein purgierender Safft auss Peru. Oleum Rosarum stillatitium verum 1 Quintl. 2 Gulden.

# 85.

Catalogus omnium medicamentor..... in officina pharmaceutica à Johanne Conrado Scipione, jam novissimè adornatà ad insigne Cervi aurei. Giessae Hassonum. 1688. 150 S., keine Preise. (Universitätsbibliothek zu Giessen).

Cannae Levistici, China China, Cinnamonum longum Darsenum, Lapis infernalis, Oleum Bergamottae, Semen Lycopodii vel Muscus terrestris, Coffe, Contrayerva. Darsenum ist erklärt in meinem Lehrbuche der Pharmacognosie p. 444. Oleum Bergamottae ist mir in keiner ältern Schrift aufgestossen.

Unter den chemischen Präparaten: Lapis infernalis.

### 86.

Churfürstl. Brandenburgische im Hertzogthume Magdeburg publicirte Policey und andere derselben einverleibte Ordnungen. Halle 1688. Cap. XXV. pag. 257 bis 336. Designatio et valor omn. medicamentor.... in Pharmacopoliis Hallensibus venalium. (Univers. Bibl. Jena).

Lignum Brasilii lutei — ob wohl Sapanholz? Cortex China Chinae 1 Loth 12 Gr., Balsamum Americanum album de Copaiba 1 Loth 6 Gr., Campher 2 Gr. Unter den destillirten Oelen: Oleum Terrae Sumatrense vel Japanicum, das mir sonst nirgends vorgekommen ist; 1 Loth 3 Gr., 2 Pf. so viel wie Oleum vitrioli und Ol. Succini.

In demselben Bande: Mandat und Verordnung wegen des Salpeter-Siedens vom Markgrafen Friedrich Wilhelm, datirt "Potstamb" 11. Juni 1685.

#### 87.

E. E. und hochweisen Raths der Stadt Leipzig vor die Apothecken daselbst aufgerichtete und von Churfürstl. Durchlzu Sachsen gnäd. cons. Ordnung und Taxa. Ohne Datum des Druckers; von Bürgermeister und Rath 1669 unterzeichnet, vom Herzog Johann Georg II bestätigt 1689. 105 S. (in meinem Besitze, auch Göttinger Bibl.).

Diese Taxe führt im ersten Capitel: De Terris unter andern Terra Orliana vor, versehen mit dem Zeichen O, wodurch solche Drogen unterschieden sind, die nicht nothwendig gehalten werden mussten. Ferner, zu dem hohen Preise von 12 Groschen das Loth\*) (Benzoë nur 2 Groschen!) Terra Japponica seu

<sup>\*) 1780</sup> kostete der Centner Catechu in London 20 L. st., jetzt etwa 20 sh. — Vergl. auch No. 63.

Catechu, quae a quibusdam pro composito habetur" (vgl. No. 69) — Gummi guttae Jemou seu de Peru fehlt auch hier nicht. - Unter Früchten steht die Beere der Belladonna mit dem auffallenden Namen Bacca uvae inversae, worauf ich schon in der Frankfurter Liste p. 35 No. 281 aufmerksam gemacht habe, vorausgesetzt, dass Faba inversa gleich bedeutend ist. - Eine Handvoll Herba Thee (siehe No. 69 oben) nur noch 4 Gr.

Unter den Drogen, welche als besondern grossen Schwankungen ausgesetzt, nicht taxirt sind, werden genannt Castoreum, China Chinae, Cinnamomum, Rhabarbarum, Saccharum, Succolata etc.

88.

Catalogus cum aliarum rerum, tum praecipue medicamentorum . . . . . . quotquot Mindae in officinis prostant. 1691. 91 S. (Göttinger Bibl.).

Cortex Chinae de China 1 Quintlein 6 Gr. Chinae de China nova 1 Quintlein 3 Gr. Balsamum Americanum album fluidum seu Oleum de Capayba 1 Quintlein 3 Gr.; Balsamum Indicum nigrum 1 Quintl. 6 Gr., Campher 5 Gr., Copal 3 Gr., Amomum verum 2 Gr. (vgl. No. 55), Costi Arabici veri seu Cinnamomi albi seu Corticis Winterani 3 Gr. Unter den Farbwaaren: Krabbe ex Rubia Tinctorum. Terra japonica seu Catechu 1 Loth 11/3 Gr.

89.

Fürstl. Sächs. Verordnung .... zugleich die Tax - Ordnung vor die Medicos, Apothecker und Barbirer. Gotha (Friedenstein 10. Januar) 1694. 112 S. (Göttinger Bibl.)

Radix Rhabarbari veri optimi de Levante, ein Loth 6 Gr. Radix Rhabarbari Moscov. 4 Gr.; die erstere, vermuthlich zur See nach Europa gebracht scheint wohl noch seltener gewesen zu sein als die zu Lande über Russland kommende Cortex Chinae Chinae, Loth 8 Gr. Cortex Chinae novae s. Schacorillae 6 Gr. Fructus Caccau (Cacao).

Die früheste Schrift über Cascarillrinde ist wenig älter als diese Taxe, welche sie als Schacorilla verzeichnet; es ist dies nämlich die Abhandlung von Vincent. Garcia Salat, Unica quaestiuncula, in qua examinatur pulvis de Buarango vulgo Cascarilla in curatione tertianae. Valentiae 1692. 4º. — Diese Quaestiuncula wird von Haller, Bibl. botanica II. (1772) 688, sowie von Mérat und De Lens, Dict. de Matière médicale II. (1830) 476 angeführt. Ich habe trotz aller Bemühung dieser spanischen Schrift nicht ansichtig werden können, wohl aber der nur kurze Zeit später erschienenen von Stisser, deren auf Cascarilla bezüglichen Inhalt Hanbury und ich in der Pharmacographia p. 505 angeführt haben. Ohne Zweifel ist schon unter der China nova der vorigen Taxe No. 88 nichts anderes als Cascarilla zu verstehen; die andern Rinden, welche auch als China nova bezeichnet werden, tauchten erst hundert Jahre später auf, wie namentlich die dann vorzugsweise so benannte Rinde der Buena magnifolia Weddell (Ladenbergia magnifolia Klotzsch), die China nova surinamensis.

Die Geschichte der Cascarillrinde ist noch weiterer Aufklärung bedürftig. Die Bahama-Inselgruppe war 1629 bis 1641 im Besitze der Engländer; möglich dass sie die Rinde damals unter dem in der Pharmacographia hervorgehobenen Namen Cortex Eleuterii oder Eleutherae nach England brachten; jedenfalls aber ist derselbe damals nicht in Aufnahme gekommen, findet sich wenigstens nicht in den Taxen des XVII. Jahrhunderts. Die Bahamas gingen 1641 an die Spanier über, in einer Zeit also, wo die Chinarinden eben begannen in Spanien bekannt zu werden. Als sich dann in der zweiten Hälfte des Jahrhunderts der Ruhm der Chinarinden verbreitete, lag es nahe, eine manchen Sorten der letztern ähnlich aussehende Rinde als "China nova" oder geradezu als China ("Cascarilla") einzuführen; der Handel mit der einen wie mit der andern lag in spanischen Händen.

Wann dieses zuerst geschah, bleibt noch zu ermitteln übrig; einstweilen kenne ich keine frühere Erwähnung der China nova als in der Mindener Taxe (No. 88) von 1691. - In der Medicinisch-pharmaceutischen Botanik von Nees von Esenbeck und Ebermaier I (1830) 375 wird eine mir unbekannte Schrift von J. A. Stisser, De machinis fumiductoriis, Hamburg 1686, genannt, in welcher von Cascarilla die Rede sein soll.

### .90.

Verzeichnis und Taxa aller Medicamenten und Materialien, welche in der Göttingschen Apotheke zu finden. Von Bürgermeister und Rath erlassen. Göttingen 19. Juni 1694. 4°. 110 S. (Strassb. Bibl.) pg. 29 und 31: Gummiguttae seu de Peru, ein purgierend Safft aus Peru 1 Loth 3 Groschen, so viel wie Elaterium und Mastix.

p. 26 Cortex Schakerillae ex India (Cascarilla) 1 Loth 12 Gr., ebenso Cort. Chinae de China seu Peruvianus.

#### 91.

Der Stadt Leipzig .... Taxa 1694. 105 S. (Göttinger Bibl.) stimmt mit derjenigen von 1689, No. 87 überein.

# 92.

Churfürstl. Brandenburgische Med. Ordnung und Taxa. Cöln an der Spree 1694. 130 S. (Göttinger Bibl.).

Cortex Peruvianus s. Chinae Chinae. Cortex Winteranus. Balsamum Indicum albissimum seu Copayvae. Balsamum Indicum nigrum. Balsamum Tolutanum. Herba Thee.

# 93.

Taxa anni 1694, seu pretia Veneta rerum medicinalium ...... a die prima Martii anni 1694 usq. per totam diem extr. mens. Febr. eiusd. anni observanda. Venetiis 1694 apud Io. Francisc. Valvasensem. 19 S. fol. (Göttinger Bibl.).

Bietet für unsere Zwecke zunächst nichts besonderes.

### 94.

Taxatio omnium medicamentorum in officinis Erfurtinis prostantium. Verlegt von J. Bielcken, Buchh. in Jehna, Erffurdt, druckts G. H. Müller 1696. Signatum Bamberg

2. Januar 1696. Lotharius Frantz Chur-Fürst. 95 S. (Göttinger Bibl.).

Amuletum contra pestem No. 1. 4 Gr. — Balsamus Indicus albus seu Copayvae 1 Loth 4 Gr. Balsamus niger seu Peruvianus 1 Loth 11 Gr. China de China cortex Loth 4 Gr. Cortex Schaccorillae seu China nova secundum nonnullos 2 Gr. Cortex (sic!) Coffe, Indianische Bohnen 1 Gr. Cinnamomum longum optimum 2 Gr. Cinnamomum factitium, gemachter Zimmt 1 Gr. Crocus de Aquila 8 Gr., Crocus de Austria 12 Gr., Crocus Candatae 9, Crocus orientalis optimus 12, Crocus Orangiae 10, Crocus Roschae gryscae 12 Gr. Flores Benzoës sublimati Scrupel 5 Gr. Herba Thee, Theekraut aus China 1 Loth 6 Gr. Resina Jalappae, Resina ligni sancti, Res. ligni Aloës. Semen Lycopodii Loth 3 Gr. Terra Catechu Loth 2 Gr. -

Von den hier aufgenommenen Crocussorten wurde der aquilanische schon unter No. 82. a erwähnt; "Candatae" bedeutet ohne Zweifel Comtat Venaissin, die Grafschaft Venaissin am linken Rhoneufer bei Avignon, südlich von Orange (Orangia in der Taxe). Crocus Roschae kam schon unter No. 79 vor.

# 95.

Taxa sive pretium medicamentorum .... in officina pharm. . . . . Joh. Adami Kretschmanni pharmacopoei Curiensis prostantium. Curiae Variscorum (Hof) 1697. 100 S. Folio. (Univers. Bibl. Jena).

Terra Japponica s. Catechu Loth 12 Kreuzer. Radix Serpentariae Virgineae Loth 12 Kr. Cortex Chinae de China s. Peruvianae Loth 12 Kr., Cortex Scacrillae 9 Kr., Cortex Winterianarum seu Chinae novae 9 Kr., Herba Thee 18 Kr. Balsamum Copaivae 12, Balsamum Peruvianum 36, Balsamum Tolu 18 Kr. - Aqua pluvialis dest. begegnet mir hier zum ersten Male. Unter den ätherischen Oelen sind zu 48 Kr. die Drachme taxirt: Oleum Cardamomi, Ol. Castorei, Ol. Rosarum, Ol. Zedoariae, alle übrigen billiger, Oleum Terebinthinae das Loth 3 Kr.

### 96.

E. E. Rahts zu Halberstadt abgefassete Apotheken-Ordnung und revidirte Taxe 1697. (Göttinger Bibl.) Datum des kurfürstl. Edictes 1664.

Catechu 1 Loth 2 Gr., China Chinae 1 Quintlein 1 Gr. 6 Pf. Coffé 1 Loth 2 Gr., Gialappa radix 1 L. 2 Gr., Gutti 1 L. 4 Gr., Herba Thee 1 L. 5 bis 8 Gr., Rad. Angelicae domesticae 1 Loth 3 Pf., R. Angelicae Brisgoiae 1 L. 6 Pf., R. Angelicae sylvestr. 1 L. 3 Pf. — Calamus aromaticus verus, Indianischer Calmus, und Calamus aromaticus nostras, gemeiner Calmus, werden beide gleich, zu 4 Pf. das Loth, aufgeführt.

Scherer führt, in der unter No. 13 genannten Schrift, unter No. 1049 noch Halberstädter Taxen von 1693 und 1725 an.

# 97.

Taxa seu pretium ..... medicamentorum .... jussu clementissimo serenitat. suae electoral. Brandenburgiae. . . . Coloniae Brandenburgicae 1698. 33 S. Folio. (Münchener Bibl.).

Balsamum Indicum albissimum sive Copayvae 1/2 Unze 4 Silbergroschen (Arg.), Bals. nigrum s. Peruvianum 10 Arg., Bals. Tolutanum 3 Arg. Cortex Chinae Chinae 3 Arg., Cort. Winteranus 3 Arg. Indigo Barbarini 1/2 Unze. 9 Pfennig, Indigo Guatimalo 1 Arg. 6 Pf. Manna polonica 6 Pf., mir unbekannt. Campher 2 Arg., Opium 4 Arg. Saccharum farinaceum rubrum s. Thomaei. — Catechu 1/2 Unze 1 Arg. 6 Pf.

#### 98.

Valor sive taxatio medicamentorum . . . in officinis Magdeburgensibus . . . . 1699. 52 Bl. (Göttinger Bibl.).

Radix Angelicae Brisgoiae. Cortex Chinae Chinae 1 Loth 3 Gr. Folia Thee 1 Loth 6 Gr. Fructus Coffé ohne Preisangabe. Terra japonica 1 Loth 1 Gr. Balsamum Indicum

album seu Copayvae Quentlein 4 Gr., Balsamum de Mecha, Opobalsamum s. Balsamum verum 1 Quintl. 10 Gr., Bals. Peruvianum seu Indicum nigrum fluidum 8 Gr., Bals. Tolutanum 1 Gr.

# 99.

Harmonia et disharmonia Taxarum, das ist Vergleichung der österreichischen, rheinländischen, oberund nieder-sächsischen Apotheker Taxe. . . . . . Hannover und Wolffenbüttel 1700. 109 S. (Göttinger Bibl.).

Diese Zusammenstellung umfasst die Taxen von Wien, Frankfurt, Leipzig und Rinteln (letztere mir unbekannt). Herba Tee, Thya Indorum, enthalten demnach die Taxen von Frankfurt und Leipzig. Semen Lycopodii fehlt. Bon Coffi Grana nur Frankfurt, obwohl ich Caffee in den oben besprochenen Taxen No. 32, 45, 69, 76. weder unter Grana, Fructus, noch unter Semen finde; es muss daher noch eine Taxe zwischen 1686 und 1700 in Frankfurt erschienen sein. Balsamus Coapoibe oder Copayuae neben Balsamum indicum album und Balsamum peruvianum Marchasita, plumbum cinereum, Wissmuth. Marchasita pallida Zinck aus der Taxe von Rinteln. Sal Indum, indisch Salz, in vielen Taxen des XVII. Jahrhunderts, ist Zucker, möglicherweise wirklich indischer. Schon Dioscorides hatte angegeben, "Saccharon" knirsche zwischen den Zähnen wie Salz; auch Otto Brunfels, Reformation der Apotheken, 1536. Pag. XLI nannte Sal indus als Synonym von Zucker.

# 100.

Neue Apotheker-Taxa der Stadt Basel 1701. 67 S. (Universitäts-Bibliotheken zu Göttingen und Strassburg) p. 7. Cortex Chagril (Cascarilla) ohne Preisangabe; Cortex Frangulae; p. 19 Gutta Gamandra (Gutti); Balsamum indicum album; p. 15 Semen Lycopodii das Loth 1 Sch. 4 Pf.; Semen Carvi das Loth 4 Pf.

Die Verbreitung der Cascarilla scheint nunmehr ziemlich rasch bewirkt worden zu sein; im Jahr 1709 erschien darüber ein eigenes Schriftchen:

"C. D. B. A. Gründlicher Bericht von dem wahren bisshero denen meisten Herren Medicis unbekandten Gebrauch und Nutzen der Corticis Chacharillae . . . . . . Gedruckt in Leipzig und Franckfurt." 37 Seiten, kl. 8°. Der anonyme Verfasser war aber offenbar wenig bewandert.

In der unter No. 60 am Schlusse, genannten Taxa universalis von 1747 findet sich Oleum Schaquerillae aus der Braunschweiger Taxe zu 221/2 Kreuzer das Quintlein. Ebenso hoch stand dort auch Ol. Piperis, Ol. Carvi 6 Kr., Ol. Menthae 12 Kr., Ol. Terebinthinae das Loth 11/2 Kr.

### 101.

Fürstl. Sachsen-Eisenachische revidirte und verbesserte Ordnung . . . . nebst beygefügten moderirten Apoth. Tax. Eisenach 1701. 88 S. (Univers. Bibl. Jena).

Balsam. Coapaiv. Quintl. 1 Lgr. Balsam indicum nigrum Quintl. 3. 3, Camphora Loth 5 Lgr., 2 Pf., Castoreum 16 Lgr., China de China Quintl. 2 Lgr., Chaccorillae seu China nova secundum nonnullos Loth 2 Lgr. 8 Lpf. -Lignum Camphorae 1 Loth 2. 8, Moschus orientalis Grav 1 Lgr. 4 Pf., Radix Angelicae Brisgoicae. Sal abietis, 1 Quintl. 1 Lgr. 4 Pf., mir unbekannt. Semen Lycopodii 1 Loth 4 Lgr. - Terra Catechu seu Japponica 1 Quintl. 3 Lgr., Opium 5 Lgr. 4 Pf., also auch hier Catechu sehr kostbar. Benzoë Loth 2, 8,

### 102.

Valor sive taxatio medicamentorum ..... sicuti tempore visitationis die 26. Septbr. 1698 gratiose praescripto in officina pharm. noviter privilegiata prostabant omnibus, quibus sanitas curae et cordi est publici juris factus a Joh. Leonh. Hechtel Med. D. et Consule, Amanuense Wilh. Heinr. Pancrat. Wernlein, ejusd, provisore. Curiae Variscorum 1702. 66 S. Folio.

Mit dem Exemplare dieser Schrift, welches die Universitäts-Bibliothek zu Jena besitzt, ist die Kretschmann'sche Taxe von 1697 und der dazu gehörige Nachtrag von 1726 (No. 95 oben und No. 117 hiernach) zusammengebunden. In ausführlichen Vorreden und Actenstücken, die jedes dieser drei Documente begleiten, wird ein äusserst leidenschaftlicher Streit vorgeführt, welcher 1697 die Errichtung einer zweiten Apotheke in der Stadt Hof in Oberfranken (Curia Variscorum) zur Folge hatte. Der Besitzer derselben beeilte sich, dem Publicum die Concurrenz durch die vorliegende mit rothgedrucktem Titelblatte geschmückte Taxe anzukündigen, welche für unsere Zwecke nicht weitere Beachtung erheischt, obwohl sie ein merkwürdiges Beispiel pharmaceutischer Localgeschichte darstellt.

### 103.

Eine fernere Taxe der Stadt Schweinfurt, die mir ebenfalls durch die in No. 26 genannte Vermittlung zugänglich wurde, ist betitelt:

Pharmacopoeae Liberae imper. civitatis Svinfurtensis Medicamentorum omnium, tâm simplicium, quâm compositorum, quae ibi venalia prostant Taxa pharmaceutica. Jussu et mandatô nobilissimi et amplissimi Senatus hujus loci, denuò revisa, novô ordine secundum medicamentorum classes disposita, et nunc quintâ vice ob distracta exemplaria impressa, ac tâm simplicibus exoticis noviter detectis, quâm selectioribus modernorum medicorum compositis, (eliminatis vetustis partim prolixioribus, partim inconcinnis compositionibus) aucta. (Folgt deutsche Uebersetzung des Titels) von D. Johann Laur-Fehrn,\*) Reip. Patriae Consule et phys. ord. D. Johann. Henr. Schmidt, Scabino, phys. ord. et Gymn. Prof. P.

Gedruckt zu Schweinfurth im Jahr 1704. 168 S. 40.

Diese Schrift ist sehr geeignet, eine Vorstellung zu geben von dem unendlichen Reichthum des damaligen Arzneischatzes, der einen guten Theil der inländischen Phanerogamenflora sammt einer Auswahl von Stoffen aus dem Thierreiche und Mineralreiche umfasste, wie die nachstehende kurze Inhaltsübersicht schon genugsam andeutet.

<sup>\*)</sup> J. Michael Fehr, ebenfalls ein Schweinfurter Arzt, empfahl 1712 Flores Arnicae zur medicinischen Anwendung.

Classis I. De Acetis; letzte Classe LXXVIII. De Unguentis. In Classis II. Aquae destillatae 200 Nummern. Im einzelnen hebe ich hervor:

- p. 13. Bals. Indicum album Mexicanum s. Copayvae. - Bals. nigrum Peruvianum.
  - p. 15. Gummi Cancami (Schellack).
  - p. 18. Conditum Anthophyllorum, Calami aromatici, Consolidae majoris, Enulae radicis, Nucis indicae, Satyrionis radicis.....
  - p. 25. Cruda regni animalis, ungefähr 120 verschiedene Drogen!
  - p. 30. Cruda regni mineralis, nicht weniger als 100 Substanzen.

Cap. XXV. De Floribus mineralium et vegetabilium.

- p. 51. Flores Croci magellanici mir unbekannt; doch wohl nicht etwa Flores Croci saracenici, wie die Blüthchen des Carthamus tinctorius hiessen?
- p. 56. Fructus Copheae s. Caffe, Cophe oder Türckische Bohnen, loth 1 Sch. 2 pf.
  - p. 60. Ghitta Jemou s. Gummi Gottae, de Peru.
- p. 62. Gummi Balsami hispanici sicci, s. americani resinosi (Tolubalsam).
  - p. 63. Tragacanthi albi et nigri.\*)

Cap. XXXIII. De Herbis; über 300, nur inländische.

p. 93. Oleum destillatum Camphorae (kaum das natürliche Campheröl, viel eher ein empyreumatisches vielleicht Cymol haltiges Product).

Cap. LIV. Ungefähr 200 Radices.

p. 129. Cortex Chaqvarillae s. Chinae novae.

## 104.

Dess h. Reichs-Statt Ulm erneuerter Apothecker-Tax 1706. 122 S. (K. baierische Hof- und Staatsbibliothek zu München).

<sup>\*)</sup> Der jetzt übliche schöne Traganth scheint früher nicht eingeführt worden zu sein: Pharmacographia 154.

Radix Angelicae Styriacae. Chyna de Chyna, Chinchine, Fieber-Schelffen 1 Drachme 5 Kreuzer. Cortex Chacarillae. ohne Preisangabe. Herba Theae 1 Loth 24 Kreuzer. Campher das Loth 12, Opium 15 Kr., Terra japonica s. Catechu 8 Kr. Oleum Chamomillae saphirinum, blau Chamillen - Oel, 1 Quintlein 30 Kr., Ol. Angelicae 40, Ol. Cinnamomi 3 Gulden, Ol. Rosarum 2 Gulden.

#### 105.

Catalogus omn. medicamentor. . . . . in officina Aulico — Pharmaceutica Brunsvicensi.... ord. alphabet. conscrips. Wilh. Christoph. Renniger, pharmacopaeus. Brunsvigae 1706. 90 S. (Göttinger Bibl.) - Nur Verzeichniss ohne Preise. Fabae Ignatii. Indigo Barbarini, Indigo Gvatimalo. Lachrymae cervi, Hirschthränen. Nuclei Cacao. Vainigliae. Cortex Chaquerillae. Stercus Leonis.

Ueber Indigo Barbarini, schon in No. 97 genannt, so wie über Lacrymae cervi weiss ich keine Auskunft. - Vanille, obwohl zu Ende des XVII. Jahrhunderts in Frankreich schon in Gebrauch, scheint in Deutschland, wenigstens in Apotheken, nur langsam verbreitet worden zu sein.

#### 106.

Apotheker-Taxa . . . in denen Hertzogthümern Bremen und Vehrden 1711, Stade. 73 S. (Bibl. des Geh. Med.-Rathes Herrn Prof. Phoebus zu Giessen).

Scacorilla s. Chacharilla s. China nova Loth 2 Schillinge, Cortex China de China 8 Sch. — Cochiniliae s. Coccinell Loth 12 Sch.

#### 107.

Hellwig, Christoph. Thesaurus pharmaceuticus . . . . Worzu noch der Tax . . . . nach dem Leipziger Fuss. Leipzig 1711. 636 S. (Univ. Bibl. Jena).

Ein ziemlich vollständiges alphabetisches Wörterbuch, das über die Anwendung der Drogen brauchbare Auskunft bietet, weniger über ihre Herkunft und ihre Beschaffenheit.

### 108.

Apothecker-Ordnung ..... Catalogus medicamentorum .... cum eorundem taxatione .... derer ....... Artzneyen, so in denen Apothecken dess Burggrafthums Nürnberg unterhalb Gebürg ...... Onolzbach 1714. 103. S. (Bibl. des Geh. Med.-Raths Herrn Prof. Phoebus in Giessen).

Cortex Chacarillae, graue China China das Loth 8 Kr. China China febrifuga Loth 12 Kr. Balsamum copayvae, Coapoibe, Indicum album, das Loth 16 Kr. Balsamum Peruvianum nigrum das Loth 30 Kr. Bals. Tolutanum siceum Loth 30 Kr. Copal Loth 12 Kr. Semen Lycopodii Loth 12 Kr. Terra Catechu Loth 5 Kr. Radix Serpentariae virginianae Loth 15 Kr.

Herba Acmellae zeylanicae s. Bidentis zeylanicae, ohne Zweifel von der indischen Composite Spilanthes Acmella L. Herba Theae das Loth 22 Kr. Fructus Bon, coffi granorum, Caffei-Körner das Loth 3 Kr. Fructus Naicoranae s. phaseoli orientalis pruriginem excitantes, Teuffelsbohnen, die Hülsen von Mucuna pruriens DC; denn unter dem indischen Namen Nai corana sind dieselben von Rheede im Hortus Malabaricus abgebildet worden und zwar nur kurz vor der Zeit der vorliegenden Taxe, so dass es merkwürdig genug ist, diese Droge\*) hier zu treffen. - Cortex Winteranus wird unter den "Materialien" genannt, welche besonders häufigen Preisschwankungen unterliegen. -Unter den ätherischen Oelen: Ol. Bergamottae 1 1/4 Gulden, Ol. Cochleariae und Ol. Rosarum 1 1/2, Ol. Corvi 6 Kr. das Quintlein.

Die hier erwähnte Serpentariawurzel scheint erst um diese Zeit nach Deutschland gelangt zu sein, obwohl sie schon gegen Ende des XVII. Jahrhunderts in England viel gebraucht wurde. \*\*)

<sup>\*)</sup> Vergl. über ihre Geschichte: Flückiger and Hanbury. Pharmacographia 166.

<sup>\*\*)</sup> Ebenda 533.

# 109.

Hellwigs Med. Pract. in Erffurt dreyfacher, als Thüringisch - Meissnischer, und Niedersächsischer Apotheker Tax. Frankfurt und Leipzig 1714. 127 S. (Göttinger Bibl.)

Schacorilla, Chacrille seu China nova, 1 Loth 2 Gr. in der sächsischen Taxe, "riechet unter dem Toback mit gerauchet wohl, macht aber Haupt-Wehe. Soll in Fiebern und andern morbis, auch gut thun." - China de China, Loth 4 Gr.

### 110.

K. Preussische und churft. Brandenburgische Med. Edict . . . . wie auch erneuerte Apothecker-Taxa. Berlin 1715. 123 S. Lateinisch, französisch und deutsch. (Göttinger Bibl.).

Cortex Chinae Chinae Loth 3 Gr., Cortex Winteranus 2 Gr. — Galanga major Loth 6 Pf., Galanga minor 9 Pf. — Gummi Copal, Pancopal Loth 1 Gr. 6 Pf. - Herba Thee Loth 5 Gr. Semen Hyoscyami albi. Semen Lycopodii fehlt. Struthionis ovorum testa.

### 111.

Catalogus et valor. . . . Apothecker Taxa . . . . in der Kayserl. Reichs-Stadt Mühlhausen. 1715. 95 S. (Göttinger Bibl.).

In der Vorrede wird eine 50 Jahre ältere Taxe erwähnt und in Scherer, Literatura Pharmacopoearum, 1822. p. 226. No. 1074, eine solche von 1790. - Radix Angelicae Brisgoicae Loth 6 Pf. Radix Serpentariae Virgineae das Loth 7 Gr., Radix Ipecacuanhae Americanae Loth 10 Gr. 8 Pf. Cortex Chinae febrifugae Loth 5 Gr. 4 Pf., Cortex Schaccarillae 4 Gr., Cortex Winteranus 2 Gr. Herba Theae, "ausländisch Kräutlein aus Japan," Loth 5 Gr. 4 Pf. Crocus de Aquila Loth 16 Gr., Crocus de Roscha 12 Gr. Balsamum Copaibae, Copaivi, Americani seu Indici albi Loth 5 Gr. 4 Pf., Balsamum Peruvianum 16 Gr., Balsamum Tolutanum 4 Gr.

Aus dieser Taxe wie noch aus manchen andern vom Ende des XVII. und dem Anfange des XVIII. Jahrhunderts geht hervor, dass die "neue China" (Cascarillrinde) in Deutschland um diese Zeit allgemein bekannt war. In den Denkschriften der Pariser Academie für 1719, gedruckt 1721, hingegen wird hervorgehoben, dass dieses in Frankreich weniger der Fall war.

Der hohe Preis der Ipecacuanha spricht für die Seltenheit dieser Wurzel, welche in Deutschland wohl noch wenig verbreitet war. Eine darauf bezügliche Schrift, die ich nicht gesehen: Valentini, De Ipecacuanha, novo Gallorum antidysenterico, Giessae 1698, hatte wohl schon darauf aufmerksam gemacht.

### 112.

Reformation oder erneuerte Ordnung des Heil. Reichs Stadt Franckfurt am Mayn, die Pflege der Gesundheit betreffende .... Neben dem Tax und Werth der Artzneyen... Franckfurt 1718. 184 S. 40. (Univers. Bibl. Strassbg.).

p. 84. "Gummi Guttae, Gottae, de Peru, seu Peruanum, Gutta Gamandra, Gemouh, Ghitta Jemou, ein starck purgierend ausgedruckneter Safft aus dem Königreich Patano in Ost-Indien" 1 Loth 12 Kreuzer. China Chinae, Kinkinna Cortice febrifugo 1 Quintlein immer noch 20 Kreuzer. Coffé 1 Loth 3 Kr.; Herba Thée,\*) T'chia 1 Loth 16 Kr.; Succolata, Chucalate, Chocolate Hispanica seu Seviliensis 1 Loth 6 bis 8 Kr. Oleum Rosarum 1 Loth 15 Gulden.

p. 103. Bambergischer und Spanischer Süssholzsaft, beide 1 Kr., 2 Pf. das Loth.

p. 53. Conditum nucum moscatarum sive Indicarum.

p. 112. Oleum destillatum Cochleariae Loth 4 Gulden; Ol. Angelicae 2 Gulden 30 Kr., Ol. Carvi 30 Kr., Ol. Caryophyllorum 1 Gldn., Ol. Cinnamomi 10, Ol. Rosar. 15.

<sup>\*)</sup> vergl. No. 56 und 62.

p. 147. Semen Lycopodii das Loth 4 Kreuzer, ist unter denjenigen Drogen genannt, welche bedeutenden Preisschwankungen ausgesetzt seien.

Während die frühern Frankfurter Taxen von 1612, 1669, 1680, 1686 immer, wenigstens für die lateinische Schrift denselben zierlichen Satz zeigen, weicht die vorliegende etwas unvortheilhaft ab, so sehr im übrigen der Character der Taxe stereotyp geblieben ist.

### 113.

Apotheken-Taxe, welche in S. K. Majest. von Gross-Britannien und churfürstl. Durchl. zu Braunschw. Lüneburg Teutschen Landen eingeführet worden .... publiciret 1719. (Gedruckt 1725, Ortsangabe fehlt). 112 S. -Strassburger Bibliothek.

p. 48. Gummi Guttae, Guttae gamandrae, Purgier-Safft aus Peru. 1 Loht 3 Groschen, G. Guaiaci 6 Gr., Benzoë 1 gr. 4 pf.

## 114.

Hochfürstl. Braunschweig - Wolffenbüttelsche Med. - Ordnung nebst beygefügter Apothecker-Taxa. Braunschweig 1721. 120 S. (Göttinger Bibl.).

Banilliae 1 Stück 4 Mgr. 4 Pf.; vergl. No. 94.

## 115.

Catalogus et taxatio medicamentorum .... quae in officinis pharm. civitatis Argentinensis prostant . . . jussu et mandato inclyti magistratus Argentinensis.... Strassburg 1722. 186 S. 4° und Reg. — Titel, Text, Reg. in lat., deutscher und franz. Sprache, sehr sorgfältig. (Strassb. Univ. Biblioth.) - Bietet keinen Anlass zu Bemerkungen.

### 116.

Hochfürstl. Anhalt-Zerbstische Med.-Ordnung und Apotheker-Taxa .... aller in denen Anhalt-Zerbst und Jeverischen Apotheken befindlichen Materialien.... Zerbst 1726. 184 S. (Göttinger Bibl.).

Semen Abelmoschi s. Bamae moschatae s. Alceae Indicae moschatae. Semen Anisi stellati Siberiae sive Badiani. Bon, Caffe s. fabarum vel seminis Bon Loth 9 Pf. - Cacao, Cacavi, Avellanae Mexicanae s. Fructus Americani nucleorum Loth 9 Pf. Cortex Chinae Chinae das Loth 3 Gr. Cortex Culi-lawan s. Caryophyllodis Ambon.

Radix Pareirae bravae. Radix Ginsem s. Jensing s. Ninsing. - Radix Rubiae tinctorum, Grappae, Mygen, Crap, zubereitete Färberröthe. Semen Anisi stellati insularum Philippinarum, Badiani s. Foeniculi Sinensis.

Die Abelmoschus-Samen (Hibiscus Abelmoschus L) waren schon hundert Jahre früher von Prosper Alpinus beschrieben worden, scheinen aber in deutschen Apotheken nicht so früh gehalten worden zu sein. Aehnliches gilt von dem hier zweimal genannten Sternanis, welchen Clusius 1601 schon gekannt hatte. Culilawan-Rinde von dem molukkischen Cinnamomum Culilawan Nees, jetzt längst in Vergessenheit gerathen.

### 117.

Taxae medicamentorum Kretschmannianae Appendix. Hof 1726. 15 S. Folio. (Univers.-Bibl. Jena). Der Verfasser der sub No. 102 genannten Taxe stellt hier die seit jener Zeit in seine Apotheke neu aufgenommenen Drogen zusammen, darunter folgende bemerkenswerthe:

Sal catharticum anglicum amarum s. Epsom salt. Sal Teplicense amarum. Radix Casminaris (Cassumunar, von Zingiber Cassumunar Roxb). Radix Ipecacuanhae. Radix Salab Persica. Cortex Culilawan und Cortex Massoi, von ostindischen Cinnamomum-Arten. Cortex Jubaba, worüber Murray App. medicaminum VI (1792) 182 Auskunft gibt. Herba Thee Chinensium in globulis - vermuthlich der heutige Gunpowder Thee. Folia Acmellae zeylanicae. Banillia. Semen Sabadillae. Balsamum Racasira (von nicht bekannter Abstammung aus Westindien; möglicherweise einer der in vielen Taxen als Balsamum indicum album vorkommenden Balsame). Oleum Balsami de Copaiba. Oleum Cajaput. Oleum Schoenanthi (wohl von Andropogon laniger, vergl. oben No. 12.) Radix Pareirae bravae, Radix Mungos, Radix Ninsi.

### 118.

General-Tax-Ordnung .... in den Chur-Brandenburgischen Landen wie auch anderer Orten zu gebrauchen. Erfurt 1726. 28 S. Folio. (Univers.-Bibl. Jena).

Balsamum Indicum albissimum s. Copayvae Loth 4 Gr., Balsamum nigrum sive Peruvianum 10 Gr., Bals. Tolutanum 3 Gr., - Cortex Chinae chinae 3 Gr., Cortex Chacarillae 9 Pf., Cortex Winteranus, fremde Rinde gegen den Scharbock 2 Gr., Catechu Loth 1 Gr., Benzoë 1 Gr. 6 Pf., Gutti 2 Gr., Camphora 2 Gr., Macis 4 Gr., Opium 4 Gr.

### 119.

E. E. und hochw. Raths der Stadt Zittau vor die privilegirte Apothecke daselbst .... Ordnung und Taxa. Zittau 1726. 113 S. (Göttinger Bibl.)

Crocus Austriacus s. optimus. Indigo Barbarini, plat Indigo und Indigo Guatemala, hart Indigo, sind die beiden in dieser Zeit häufig vorkommenden Indigosorten. (No. 97 u. 105.).

#### 120.

Conspectus materiae medicae selectioris . . . . . - Im Anhange: Pretium medicamentorum . . . in officinis pharm. Ratisbonensibus venalium. Ratisbonae 1727. 42 S. Folio. (Universit. - Bibl. Jena).

Faba Sancti Ignatii, ein Stück 2 Gulden. Radix Serpentariae vulgaris sive Bistortae Loth 1 Kr., Radix Serpentariae Virginianae Loth 16 Kr. - Resina Scammonii vel Pulvis syrius Quintlein 16 Kr., Resina Guaiaci Quintlein 30 Kr., Magisterium seu Resina Jalapae 12 Kr., Catechu 1 Loth 8 Kr., Benzoë 6 Kr., Gutti 8 Kr., Mastix 6 Kr., Camphora 8 Kr., Opium 1 Quintlein 6 Kr.

## 121.

Erneuerte Apothecker-Taxa, wornach die Artzneyen und andere in die Apothecken gehörige Materialien auf denen gesammten so wohl Einseitigen als Communion Berg-Städten auf dem Haartze verkaufft werden ..... 1731. Gosslar. 116 S. (Göttinger Bibl.)

In dieser Taxe sind begreiflich die Medicamente aus dem Mineralreiche sehr gut vertreten; aus dem Pflanzenreiche unter andern: Radix Angelicae Brisgoyae. Radix Hellebori albi seu Veratri. Radix Hellebori nigri veri s. Styriaci. Unter den ätherischen Oelen findet sich auch das damals noch wenig verbreitete Oleum Cajaputi, wovon das Loth 1 Thlr. kostete, so viel wie Ol. Cochleariae, Ol. Macidis, Ol. Piperis, Ol. Schaquerillae (Cascarillae) und Ol. Zedoariae. Oleum Rosarum ist mit 2 Thlr. - vermuthlich die Drachme - aufgeführt. Was Oleum Cajuputi betrifft, bezüglich dessen Geschichte ich weiterhin auf Pharmacographia p. 248 verweise, so wurde es nach Murray's Angabe im "Apparatus Medicaminum" schon 1719 in einer Leipziger Apotheke gehalten. Doch finde ich es noch 1726 als eine Seltenheit aufgezählt von dem Wittenberger Arzte und Professor Abraham Vater in dessen Catalogus variorum exoticorum rarissimorum, obwohl No. 117 es auch anführt.

Succus Glycyrrhizae Bambergensis und Hispanicus.

### 122.

Catalogus et valor medicamentorum omnium . . . . in pharmacopoliis Rigensibus . . . Riga 1740. 59 S. (Bibl. des Geh. Med.-Rathes Herrn Prof. Phoebus in Giessen).

Ohne besonderes Interesse.

## 123.

Taxa seu pretium tam simplicium quam compositorum juxta dispensatorium Wirtenbergicum... Stuttgardiae 1741. 56 S. Folio.

Diese Taxe ist der Pharmacopoea Wirtenbergica beigegeben, welche nicht nur die Composita sehr sorgfältig vorführt, sondern auch den Rohstoffen gute Beschreibungen widmet. Unter den letztern sind als ganz bestimmte Drogen hervorgehoben: Balsamum de Copaiba, Balsamum Indicum

album, Balsamum Indicum oder Peruvianum nigrum, Balsamum Indicum siccum und Balsamum Tolutanum. Von dem erstern werden zwei Sorten beschrieben, eine dünnflüssige klare und eine consistentere weniger klare; letztere gelange in grosser Menge über Portugal in den Handel, weniger die erstere. Balsamum indicum album rieche nach Benzoë und stamme von demselben Baume, Cabareiba, "welcher den schwarzen Perubalsam und Balsamum Indicum siccum liefere; richtiger dürfte aber wohl\*) als Stammpflanze Myrocarpus frondosus Allemao anzunehmen sein. Dagegen mag Balsamum indicum siccum das Product der Hülsen des Perubalsambaumes, Myroxylon Pereirae, gewesen sein; nach Pharmacopoea Wirtenbergica kam er in Kürbisschalen in den Handel und schmeckte scharf, roch aber sehr angenehm nach Benzoë. Ganz anders beschreibt sie den Tolubalsam, welchem sie die Consistenz des Venetianischen Terpenthins und süssen Geschmack zuschreibt. Neben diesen Balsamen der Neuen Welt behauptete aber immer noch der altberühmte Aegyptische Balsam oder Mecca-Balsam seinen hohen Rang.

Radix Mungos, welche diese Pharmacopöe auch aufführt, stammt von Ophiorrhiza Mungos L., einer in Indien viel verbreiteten Rubiacee. Die Wurzel ist schon von Garica de Orta als Lignum colubrinum primum et laudatissimum, \*\*) so wie auch von Murray \*\*\*) beschrieben worden, jetzt aber längst verschollen, doch 1868 wieder von Pharmacopoeia of India, zwar als nicht eigentlich officinell aufgenommen worden.

#### 124.

General Tax-Ordnung . . . . im Erb-Hertzogthum Schlesien und der Grafschafft Glatz. Bresslau 1744. 93 S. (Göttinger Bibl.).

<sup>\*)</sup> Pharmacographia 184.

<sup>\*\*)</sup> Aromatum hist, ed. Clusius. Antverp 1593, 163.

<sup>\*\*\*)</sup> Apparatus medicaminum I. (1793). 542.

### 125.

Pharmacopoeiae lib. imp. civitat. Svinfurtensis . . . . taxa pharm. . . . Schweinfurth 1746. 168 S. (Univers. Bibl. Jena). — In der Vorrede wird erwähnt, dass die Taxe seit 1704 (oben No. 103) nicht neu aufgelegt worden sei.

Fructus Banigli 1 Stück 11 Schill. 1 Pf. — Resina Jalapae seu Mechoacannae nigrae 1 Drachme 7 Sch. 3 Pf., Resina ligni sancti seu Quajaci 1 Dr. 8 Sch., Resina Scammonii 8 Sch., Resina Turpethi 11 Sch. 1 Pf. — Oleum Caieput 11 Sch. 1 Pf. die Drachme, Oleum Cochleariae 16, Ol. Zedoariae 1 Dr. 22 Sch. 2 Pf., Oleum animale Dippelii 1 Dr. 22 Sch. 2 Pf., Sal Saccharum lactis Loth 8 Sch., Cortex Winterianus Loth 2 Sch., Cortex Chinae 1 Loth 5 Sch. 2 Pf.

### 126.

Tax oder Preis der ..... Arzneyen, welche in der würtenbergischen Pharmacopoea beschrieben und in denen Apothecken zu finden sind. Stuttgart 1755. 132 S.

Oleum Canangae, Cameelstrohöl (vergl. No. 12. 117. 128) Oleum de Bergamo, Oleum Neroli Quintlein 40 Kr. Radix Mongos, Indianische Gifft Wurtz. Lignum Moluccense, Moluccisch Purgier Holtz. Lignum Ebenum.

Dem hier genannten Purgierholze, der Wurzel indischer Croton-Arten, z.B. Croton Tiglium L und Croton Pavanae Hamilton, scheinen ähnliche noch nicht aufgeklärte Wirkungen zuzukommen, wie den Tigliumsamen selbst.

Wozu das Ebenholz diente, ist nicht ersichtlich.

## 127.

Catalogus et taxatio medicamentorum ..... civitatis Argentinensis.... Strassburg 1759. — 128 S., genau eingerichtet wie die unter No. 103 erwähnte Taxe.

p. 13. Balsamus Canadensis, Canadischer Balsam, das Loth 4 Schillinge; Balsamum de Copayba s. Indicus albus verus Quintlein 6 Pfennig; Balsamus Peruvianus niger Quintl. 1 Schill., 6 Pf.; Benzoë 1 Sch. 6 Pf. Terebinthina Argentoratensis Loth 3 Pf., Terebinthina Veneta, Loth 4 Pf.; Cortex Simaroubae, Ruhrrinde Loth 5 Sch.; Cortex

Chinae de China Quintl. 4 Pf.; Cortex Cinnamomi Loth 2 Sch. 6 Pf.; Lignum Aloës Loth 4 Sch. - Aqua Aurantiorum florum sive Aqua Namphae vel Naphae.

Den Canadabalsam hier zu treffen ist merkwürdig genug, da nach Pharmacographia p. 553 diese Terpenthinsorte um jene Zeit kaum schon in London allgemein bekannt war; möglich, dass die Droge früher nach Frankreich gelangte, weil Canada erst 1763 an England abgetreten wurde. Doch finde ich Canadabalsam nicht in Pomet's Hist, générale des drogues, weder in der Folioausgabe von 1694, noch in den beiden Quartbänden von 1735.

Auch Cortex Simarubae war für 1759 eine neue Droge wie ein Blick auf ihre Geschichte z. B. in Martiny, Rohwaarenkunde I. (1843) 531 lehrt.

### 128.

Apothecker-Taxe zu der Wirtenbergischen Pharmacopoea und dazu verfertigten Supplemento, welche in den Herzogthümern Bremen und Verden publiciret und eingeführet worden. Stade 1766. 131 S. (Göttinger Bibl.).

Acmellae folia, Indianisch Harnkraut (vergl. No. 108). Balsamus indicus niger seu de Peru Loth 5 Gr., Balsamum de copayba seu Indicus albus Loth 2 Gr., Balsamus indicus siccus 8 Gr., Balsamus tolutanus 6 Gr. Cardamomum majus seu Grana Paradisi. Cardamomum minus. Cortex Cascarillae Loth 4 Gr., Cortex Chinae de China 3 Gr., Cort. Culilawan 2 Gr., Cort. (Aurantii) Curassavici 6 Pf., Fabae Sancti Ignatii ein Stück 1 Gr. Galanga major und Galanga minor, beide 4 Pf. das Loth. Oleum Canangae, Camelstrohöl. Oleum Bergamot, Oleum Neroli. Radix Mongos, Indianische Gifftwurzel. Semen Staphis agriae. Sal anglicum laxativum s. Ebsham. Sal egranum, Egersalz.

Hier also Cascarillrinde theurer als China. Oleum Canangae von dem im Orient sehr weit verbreiteten stattlichen Grase Andropogon laniger Desfontaines, welches ebenfalls, als Herba Schoenanthi, officinell war. Das ätherische Oel ist nicht mehr im Handel, aber durch andere ähnliche Oele ersetzt (Pharmacographia 660.).

Die Taxen, welche ich durchzusehen Gelegenheit hatte, lieferten nicht unerhebliche Beiträge zur Geschichte der Pharmacognosie. Die Durchmusterung einer so dürren Literatur, wie diese Preisverzeichnisse, ist zwar keineswegs einladend, scheint mir aber unerlässlich, wenn es sich um eine erschöpfende Geschichte der Pharmacie handelt oder vielmehr erst um die Eröffnung aller einschlagenden Quellen. Als solche sind sicherlich die bisher vernachlässigten Taxen zu betrachten, da sie nothwendig mehr als alle andern gleichzeitigen Schriften aus dem Leben gegriffen sind und eine wahrheitsgetreue Vorstellung von dem Zustande der damaligen Anotheken geben. Es liegt auf der Hand, dass jeder, der sich der mühevollen Prüfung der Taxen unterzieht, je nach seinen besondern Zwecken, etwas anderes herauszulesen im Stande sein wird; ich habe sie zunächst nur in einer Richtung einigermaassen verwerthet, möchte aber z. B. noch daran erinnern, dass manche von gesetzlichen Bestimmungen begleitet sind, welche ebenfalls Aufmerksamkeit verdienen. So würde sich noch in mehrfacher Richtung Gewinn ergeben, wenn es möglich wäre, alle ältern in Deutschland erschienenen Taxen zu vergleichen. In A. N. von Scherer's Literatura Pharmacopoearum, Lpzg. 1822 (p. 232 u. folg.) stehen ausser den von mir hier benutzten noch 4 dergleichen aus dem XVI. Jahrhundert, 22 aus dem XVII. und 14 aus der ersten Hälfte des XVIII. Jahrh., welche ich mir nicht habe verschaffen können. Meines Wissens besitzt kein anderes Land eine solche Menge derartiger pharmaceutischer Documente. Die weitaus grösste Zahl derselben gehört dem XVII. Jahrhundert an, was sich zum Theil allerdings durch die staatliche Zersplitterung Deutschlands erklärt, zum Theil aber auch wohl zurückgeführt werden muss auf den Beginn grösserer Thätigkeit auf dem Gebiete der Medicin und der Naturwissenschaft, welcher in jene Zeiträume fiel. In dem Kampfe dieser Epoche mit dem hergebrachten Aberglauben mag wohl gewissermassen ein goldenes Zeitalter der Pharmacie erblickt werden.

# Chronologische Inhaltsübersicht.

Nummer. Jahr.		Jahr.	Nummer.  Taxen von:		Jahr
1.	Edict Diocletians	301 :	29.	Worms	1609
2.	Gewürzpreisev. Lyon		30.	Cöthen	"
3.	-	1312145	31.	Wittenberg	1611
4.	Inventareiner Apo-		32.	Frankfurt	1612
		1439	33.	Henneberg	,,
5.	Preise in Danzig	1399-145	5 34.	Schweinfurt	1614
6.	Nürnberger in Bar-		35.	Löwenberg	"
	celona ungefähr	1400	36.	Liegnitz	1615
7.	Preise in Freiburg	1480	37.	Hessen (Marburg)	1617
8.	Roteiro Vasco da		38.	Brēslau	1618
	Gama's	1498	39,	Mainz	"
9.	Preise in Calicut		40.	Kopenhagen	1619
	(Barbosa) ungef.	1511—151	6 41.	Nürnberg	1624
10.	Deutsche Berichte		42.	Wittenberg	1625
	aus Cochin	1522	43.	Görlitz	1629
11.	Preise bei Fon-		44.	Hamburg	1638
	tanon	1542. 1581	45.	Brüssel	1641
12.	Preise in Esslin-		46.	Frankfurt	1643
	gen ungef.	1550 (?)	47.	Bremen	1644
13.	Taxe von Dresden	1558	48.	Schweinfurt	"
14.	", ", Annaberg	1563	49.	Kopenhagen	1645
15.	,, ,, Jena	1567	50.	Wittenberg	1646
16.	" " Liegnitz	1567	51.	Strassburg	1647
17.	" " Esslingen		52.	Basel	22
18.	Catalog v. Frankfurt	1582	53.	Ulm	1648
	Taxen von:		54.	Nürnberg	1652
19.	Hamburg	1587	55.	Cassel	1656 .
20.	Nürnberg	1592	56.	Nordhausen	1657
21.	Ulm	1596	57.	Esslingen	"
22.	Erfurt (?)	<b>3</b> - 4	58.	Halle	1658
23.	Neuburg an der			Rostock	1659
	Donau	1601	60.	Böhmen	1659—1869
24.	Mainz	1605	61.	Budissin	1660
25.	Freiburg	1607	62.	Liegnitz	1662
26.	Schweinfurt	1608	63.	Helmstädt	1663
27.	Osterwick	1609	64.	Würzburg	,,
28.	Onolzbach	,,	65.	Ulm	1664

Nummer. Jahr. N					Jahr.
66.	Quedlinburg	1665	lummer.	Wien, Frankfurt,	
67.	Bremen	,,		Leipzig, Rinteln	1700
68.	Magdeburg	1666	100.	Basel	1701
69.	Leipzig	1669	101.	Eisenach	
70.	Frankfurt	22	102.	Hof	1702
71.	Kopenhagen	1672	103.	Schweinfurt	1704
72.	Halberstadt	"	104.	Ulm	1706
73.	Weimar	1673 u. 1674	105.	Braunschweig '	"
74.	Straubing	1677	106.	Bremen und Verden	1711
75.	Freiberg	1680	107.	Leipzig	"
76.	Frankfurt	. ,,	108.	Onolzbach	1714
77.	Eisenach	1681	109.	Thüringen, Meissen \	
78.	Meiningen	. ,,		Niedersachsen	"
79.	Celle	1682 u. 1687	110.	Brandenburg (Berlin)	1715
80.	Dresden	1683	111.	Mühlhausen an der Unstru	.t ,,
81.	Riga	1685	112.	Frankfurt	1718
82.	Strassburg	22	113.	Braunschweig-Lüneburg	1719
83.	Frankfurt	1686	114.	Braunschweig - Wolfen-	
84.	Ulm	1687		büttel	1721
85.	Giessen	1688	115.	Strassburg	1722
86.	Halle	"	116.	Anhalt - Zerbst	1726
87.	Leipzig	1689	117.	Hof	77
88.	Minden	1691	118.	Brandenburg	"
89.	Gotha	1694	119.	Zittau	"
90.	Göttingen	,,	120.	Regensburg	1727
91.	Leipzig	, ,,	121.	Harz (Goslar)	1731
92:	Brandenburg (Cölr	n) "	122.	Riga	1740
93.	Venedig	,,	123.	Würtemberg	1741
94.	Erfurt	1696	124.	Schlesien, Glatz	1744
95.	Hof	1697	125.	Schweinfurt	1746
96.	Halberstadt	ŷ» .	126.	Würtemberg	1755
97.	Brandenburg (Cöln	1698	127.	Strassburg	1759
98.	Magdeburg	1699	128.	Bremen und Verden	1766

## Ortsverzeichniss.

Anhalt-Zerbst 1726. Annaberg 1563.

Barcelona 1400.

Basel 1647. 1701.

Böhmen 1659 — 1869.

Brandenburg 1694. 1698. 1715. 1726.

Braunschweig 1706.

[1746.

Braunschweig-Lüneburg 1719.

Braunschweig - Wolfenbüttel 1721.

Bremen 1644, 1665, 1711.

Bremen - Verden 1711. 1766. Breslau 1618. 1744.

Brügge 1312—1450.

Brüssel 1642.

Budissin (Bautzen) 1660.

Calicut (Indien) 1511 - 1516.

Cassel 1656.

Celle 1682. 1687.

Cochin (Indien) 1522.

Cöthen 1609.

Danzig 1399. 1455.

Dijon 1439.

Dresden 1558. 1683.

Eisenach 1681. 1701.

Erfurt 1600 (?) 1696.

Esslingen 1550 (?), 1571. 1657.

Frankfurt 1582. 1612. 1643. 1669. 1680. 1686. 1700. 1718.

Freiberg 1680.

Freiburg 1480. 1607.

Giessen 1688.

Glatz 1744.

Görlitz 1629.

Goslar 1731.

Gotha 1694.

Göttingen 1694.

Halberstadt 1672, 1697. Halle 1658, 1688.

Hamburg 1587, 1638,

Harz 1731.

Helmstädt 1663.

Henneberg 1612.

Hessen (Marburg) 1617.

Hof (Oberfranken) 1697. 1702. 1726.

Jena 1567.

Kopenhagen 1619, 1645, 1672,

Leipzig 1669, 1689, 1694, 1700, 1711.

Liegnitz 1567. 1615. 1662.

Löwenberg (Schlesien) 1614.

Lyon 1245.

Magdeburg 1666, 1699.

Mainz 1605. 1618.

Marburg 1617.

Meiningen 1681.

Minden 1691.

Meissen 1714.

Mühlhausen an der Unstrut 1715.

Neuburg(an der Donau) 1601.

Niedersachsen 1714.

Nordhausen 1657.

Nürnberg 1592. 1624. 1652. 1663.

Onolzbach 1609, 1714.

Osterwiek (unweit Goslar) 1609.

Paris 1542.

Prag 1659.

Quedlinburg 1665. Regensburg 1727.

Rinteln 1700.

Riga 1685. 1740.

Rostock 1659.

Schlesien 1744.

Schweinfurt 1608. 1614. 1644. 1704 1746.

Strassburg 1647. 1685, 1722, 1759. Straubing 1677.

Thüringen 1714.

Ulm 1596. 1648. 1664. 1687. 1706.

Venedig 1694.

Weimar 1673. 1674.

Wien 1700.

Wittenberg 1611. 1625. 1646.

Worms 1609.

Würtemberg 1741. 1755.

Würzburg 1663.

Zerbst 1726.

Zittau 1726.

# Ueber das Nitrobenzin in analytischer und toxikologischer Beziehung.

Von E. Jacquemin.\*)

Das von Mitscherlich entdeckte Nitrobenzin ist in den Handel unter einem erdichteten Namen, der über seine Natur täuschen und seinen Ursprung verbergen sollte, gelangt; man nannte es nämlich Essence de Mirbane, und verwendete es statt des ätherischen Bittermandelöls in der Parfümerie, und erst weit später fing es an, eine sehr wichtige Rolle als Material zur Fabrikation des Anilins, woraus die prächtigen Farben gewonnen werden, zu spielen.

Dass die äusseren Merkmale, namentlich der sehr ähnliche Geruch, zur Verfälschung des Bittermandelöls mit Nitrobenzin verleiten würde, war vorauszusehen; aber man ist noch weiter gegangen, indem man dasselbe zur Bereitung gewisser Liqueure z. B. des Kirschliqueurs, oder zur Verdeckung des unangenehmen Geruchs mancher Branntweine benutzt.

Derartige Fälschungen und Anwendungen müssen aber ernste sanitäre Bedenken erregen. Während nämlich das von Blausäure befreiete Bittermandelöl, also der reine Benzoylwasserstoff, auf den menschlichen Organismus nicht stärker zu wirken scheint als die Benzoësäure, verhält sich das Nitrobenzin ganz anders, denn es veranlasst bedenkliche Zufälle und selbst den Tod.

Von diesen beiden Körpern kann indessen der eine möglicherweise als ein Derivat des andern betrachtet werden, denn wenn man die Dämpfe des Benzoylwasserstoffs über glühenden Bimstein leitet, so entweicht Kohlenoxyd und Benzin, und letzteres giebt mit rauchender Salpetersäure Nitrobenzin.

Man begreift, dass der Benzoylwasserstoff unter oxydirenden Einflüssen als Benzoësäure, und, wenn er die nöthigen Materien antrifft, als Hippursäure austreten wird; man sieht

<sup>\*)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim., Mai u. Juni 1875, S. 375 u. 455.

ferner ein, dass wenn er in merklicher Menge in die grosse Circulation eintritt, er besonders der Blutbildung schaden würde, indem er sich wie jedes andere Aldehyd verhält. Aber man kann kaum zugeben, dass, wie einige Toxikologen meinen, das Nitrobenzin nur in so fern tödtet, als es sich unter dem Einflusse reducirender Agentien in Anilin umwandelt, denn der Organismus ist kein Reductions-Apparat.

Dass eine theilweise Reduction in den Eingeweiden vor sich gehen kann, ist wahrscheinlich, obgleich es Guttmann und Bergmann niemals gelang, in der Leber oder im Harne selbst nur Spuren von Anilin zu entdecken. Letheby indessen war glücklicher, denn er traf es im Harne, in der Leber und im Gehirne an.

Aus diesen sich widersprechenden analytischen Resultaten scheint es gerechtfertigt, den Schluss zu ziehen, dass die kleine Menge Anilin, welche in dem Darmkanale entstanden und von Blut aufgenommen worden ist, keine tödtliche Vergiftung verursachen würde. Obgleich die Vergiftungssymptome, wegen der Schwerlöslichkeit des Nitrobenzins, sich langsam kundgeben, so bezeugen doch alle Beobachter, dass von dem Zeitpunkte an, wo das Thier vom Schwindel ergriffen ist, seine Lunge den characteristischen Geruch dieses Körpers aushaucht, sein Harn nach bittern Mandeln riecht, und nach dem Tode dasselbe am Blute wahrgenommen werden kann. Das Nitrobenzin hat also circulirt, und als solches die toxikologischen Erscheinungen hervorgerufen.

Die Aufgabe des Chemikers bei Vergiftungen mit Nitrobenzin ist eine dreifache: toxikologische Ermittlung desselben, Prüfung des Bittermandelöls und Prüfung von Getränken auf dasselbe.

Toxikologische Ermittlung des Nitrobenzins. In einem gerichtlich-medicinischen Falle leitet schon der characteristische Geruch auf den rechten Weg, und die Untersuchung bietet dann keine Schwierigkeiten dar. Da aber die Blausäure und das Bittermandelöl denselben Geruch besitzen, so muss man unbedingt die verdächtige Substanz isoliren, um in den Stand gesetzt zu werden, sie zu zersetzen und ihr

sonstiges besonderes Verhalten zu prüfen. Man erreicht dies durch Erhitzen der betreffenden Materie mit verdünnter Schwefelsäure, wobei das etwa entstandene Anilin zurückbleibt, während eine Flüssigkeit übergeht, auf welcher das Nitrobenzin in öligen Tropfen schwimmt, die durch Schütteln mit Aether und freiwilliges Verdunsten des letztern leicht für sich gewonnen werden können.

Es ist von Wichtigkeit, auf die Möglichkeit einer Vergiftung mit Bittermandelöl, welches einen betrüglichen Zusatz von Nitrobenzin erhalten hat, bedacht zu sein, und desshalb das Destillat auf Blausäure zu prüfen. Zu diesem Zwecke genügt die Anwendung des Schönbeinschen Reagens (Guajaktinctur). Bewirkt dasselbe keine Veränderung, so bestehen die öligen Tropfen wahrscheinlich aus Nitrobenzin. Entsteht dagegen eine blaue Färbung, so sind sie gewöhnliches oder verfälschtes Bittermandelöl. In diesem Falle behandelt man das mittelst Aether isolirte Product mit doppelt schwefligsaurem Natron, welches den Benzoylwasserstoff aufnimmt und das Nitrobenzin zurücklässt.

Die Umwandlung des letztern in Anilin, welches so schöne und characteristische Farben-Reactionen giebt, bildet das Ende der toxikologischen Untersuchung und verleihet den Schlüssen jegliche wünschenswerthe Stütze. Sie geschieht gewöhnlich durch Behandeln der weingeistigen Lösung des Nitrobenzins mit Zinkstaub und Salzsäure, Schütteln des Ganzen nach Verlauf einer Viertelstunde mit Kalilauge und Aufnehmen des freigemachten Anilins in Aether. Ich ziehe statt des Zinkstaubs Zinkblechabschnitzel vor, weil sie der Flüssigkeit mehr Berührungspunkte darbieten und daher die Reaction befördern; ferner nehme ich statt der Salzsäure Schwe-1 Tropfen Nitrobenzin als Beweisstück in eine felsäure. Röhre eingeschlossen genügt, um die characteristischen Reactionen auf das Befriedigendste auszuführen. Man löst nemlich diesen Tropfen in 20 C. C. Weingeist von 45 bis 50 %, schüttelt mit Zink und Schwefelsäure, und theilt, ohne erst das erzeugte Anilin durch Kalilauge und Aether zu isoliren, die saure Flüssigkeit in 3 Theile.

Einen Theil davon übersättigt man mit kohlensaurem Natron, filtrirt, setzt zum Filtrate einen Tropfen Carbolsäure und hierauf unterchlorigsaures Natron, wodurch eine braune Färbung entsteht, welche aber rasch in eine blaue übergeht.

In den zweiten Theil bringt man ein wenig braunes Bleisuperoxyd, welches, unterstützt durch die vorhandene freie Schwefelsäure, oxydirend wirkt und bald eine rosenrothe Färbung hervorruft, welche in eine braune und dann in eine grünlichblaue oder violettblaue übergeht.

In den dritten Theil wirft man einen Krystall chlorsaures Kali, und lässt dann an der Wand des Glases concentrirte Schwefelsäure hinunterlaufen, welche das Kalisalz zersetzt, worauf bald eine schöne violette Färbung zum Vorschein kommt.

Das Béchamp'sche Verfahren zur Umwandlung des Nitrobenzins in Anilin besteht bekanntlich darin, mit Eisenfeile und Essigsäure zu erwärmen und bis zur Trockne zu destilliren, wobei das Anilin als Acetat übergeht. Ich vermeide die Destillation, indem ich 1 Tropfen in 20 C.C. Weingeist löse, die Lösung mit Eisenfeile und Essigsäure schüttele und im Uebrigen wie oben angegeben verfahre.

Neue Reductionsmethoden des Nitrobenzins. Im weiteren Verfolge des Studiums des Nitrobenzins habe ich Gelegenheit gehabt, neue Reductionsmethoden dieser Substanz zu ermitteln, welche mir in mehrfacher Hinsicht vortheilhaft zu sein scheinen. Eine derselben gründet sich auf die Leichtigkeit, womit das Zinnoxydulkali in Zinnoxydkali übergeht, indem man zur Erreichung dieses Zweckes die wässerige Lösung nur zu kochen braucht.

$$2(KO + SnO) = 2KO + SnO^2$$
, Sn.

Erhitzt man nun das Nitrobenzin mit einer concentrirten Lösung von Zinnoxydulnatron in einer Retorte, so destillirt Anilin über.

$$C^{12}H^5NO^4$$
, 2HO, 6 (2NaO + SnO) =  $C^{12}H^7N$ , 6 (2NaO + SnO<sup>2</sup>).

Die Nutzanwendung dieses Verhaltens liegt auf der Hand. Setzt man zu Zinnchlorur so lange Natronlauge, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Zinnoxydul sich wieder aufgelöst hat, fügt einen Tropfen Nitrobenzin hinzu und erhitzt zwei Minuten lang, so tritt Anilin auf. Man lässt dann erkalten, versetzt mit einem Tropfen Carbolsäure, hierauf mit Chlorkalk und wird nun die blaue Farbe des erythrophensauren Natrons entstehen sehen. Im vorliegenden Falle muss man etwas mehr Chlorkalk anwenden, weil die ersten Portionen zur Ueberführung des Restes vom Zinnoxydulnatron in Zinnoxydnatron dienen.

Ich habe ferner gefunden, dass das Zinn und das Aetznatron in der Kochhitze eins der günstigsten Ueberführungsmittel des Nitrobenzins in Anilin bilden, namentlich vom ökonomischen und mithin industriellen Standpunkte aus. Man weiss übrigens schon, dass jene beiden Körper unter diesen Umständen Wasserstoff entwickeln und metazinnsaures Natron bilden. Operirt man mit fein gekörntem oder noch besser mit fein geschabtem Metall, und mit 5 bis 8 C.C. 12 procentiger Natronlauge, so wird schon ein Tropfen Nitrobenzol binnen einige Minuten langem mässigen Erhitzen reducirt. Nach dem Erkalten setzt man einen Tropfen Carbolsäure und Chlorkalk hinzu, um die blaue Farbe hervorzurufen.

Prüfung des Bittermandelöls auf Nitrobenzin. Für diesen Zweck hat Dragendorff ein sehr elegantes Verfahren gegeben, welches darin besteht, 5 bis 8 Tropfen des Oels mit ebenso viel Weingeist zu vermischen, und in diese Mischung ein linsengrosses Stück Natrium zu werfen. Das Metall überzieht sich darin mit einer weissen flockigen Schicht, und die Flüssigkeit behält ihre Farblosigkeit, wenn das Oel rein ist, während sie bei Anwesenheit von Nitrobenzin eine dunkelbraune Farbe annimmt. Als Schattenseiten dieses Verfahrens hebt D. selbst hervor, dass es so viel Oel erfordert, und dass der Apotheker nur ausnahmsweise im Besitze von Natriummetall ist.

Bei Wiederholung dieses Verfahrens gelang es mir, wie ich hoffte, nicht, die gewöhnlichen Wirkungen des nascirenden Wasserstoffs, nemlich das Auftreten des Anilins zu erkennen. Eine schwach braune Färbung nahm ich noch wahr mit einem Tropfen Nitrobenzin in 10 C.C. Weingeist von 50 %, und sicherlich war der Erfolg noch kein vollständiger, denn das Natrium wirkt nur an der Oberfläche. Die Reaction würde demnach an Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig lassen, wenn das Natrium nicht auch gewissen andern Körpern eine braune Farbe verliehe.

Das ältere Verfahren würde also selbst dann vorzuziehen sein, wenn man genöthigt wäre, das Anilin vermittelst Kali und Aether zu isoliren. Aber die practischen Modificationen, welche ich bezüglich der Reduction durch Zink oder durch Eisen beschrieben habe, oder die von mir vorgeschlagenen neuen Methoden mit Zinnoxydulnatron oder mit Zinn und Aetznatron lassen kein Bedenken zu. Für diese Versuche reicht ein einziger Tropfen völlig aus, denn es gelang mir, 0,0025 Nitrobenzin mittelst braunen Bleisuperoxyd oder noch besser mittelst Carbolsäure und Chlorkalk deutlich zu erkennen. Aber der Betrug begnügt sich nicht mit einem Zusatze von 2 bis 3 Proc. Nitrobenzin, sondern geht weiter. Man löst daher den Tropfen in 20 C.C. Weingeist von 50 %, und reducirt mit Eisen oder Zink und Säure; oder man setzt ihn zu einigen C.C. einer concentrirten Lösung von Zinnoxydul-Natron oder Aetznatron und Zinn, und fährt, wie oben angegeben, weiter fort.

Prüfung des Kirschliqueurs etc. auf Nitrobenzin. Man empfiehlt zu diesem Zweck, den Weingeist bei sehr gelinder Wärme zu verjagen, und dem Rückstande das Nitrobenzin mittelst Aether oder Petroleum zu entziehen. Das ist aber nur nöthig, wenn der Liqueur Spuren davon enthält. Schon bei einem Gehalte von kaum 50 Centigr. desselben in 1 Liter kann man 10 bis 20 C. C. direct der Reduction etc. unterwerfen.

# Mittheilungen aus der scandinavischen pharmaceutischen Literatur.

Von Professor Th. Husemann.

Verfälschung von Hopfen mit Absynthin.

Von Professor Almén in Upsala.\*)

Im 7. Bande der Verhandlungen der Aerzte zu Upsala (1872. p. 431) findet sich ein Aufsatz von R. Hoffstedt über fremde Bitterstoffe im Bier, worin der Verf., damals Amanuensis am medicinisch-chemischen Laboratorium zu Upsala, seine Untersuchungen über Porter und Ale mittheilt, von denen nur zwei Arten frei von fremden Bitterstoffen waren, während 3 andere neben Lupulin fremde Zusätze, nämlich Absynthin, Quassin und vermuthlich Menyanthin enthielten.

Auf einen Protest der Bairischen Actien-Bierbrauerei zu Upsala, wonach das von derselben gelieferte Ale kein Absynthin enthalten könne, weil bei der Darstellung desselben nur Hopfen und keine anderen Bitterstoffe angewendet würden, wurde die Biersorte aufs Neue untersucht. Das Resultat war dasselbe. Auf Wunsch des technischen Directors der genannten Brauerei wurden nun verschiedene Arten Hopfen untersucht, welche aus Baiern eingekauft waren und namentlich derjenige Hopfen, welcher zu dem fraglichen Biere benutzt war. Hoffstedt fand nun, obschon er vorher keine Kenntniss davon hatte, welche Hopfenart bei Darstellung des verfälschten Bieres gedient hatte, dass gerade diese Hopfensorte eine grössere Bitterkeit als die übrigen besass und einen fremden Bitterstoff von den Eigenschaften des Absynthins enthielt.

Nichts desto weniger hatte der Hopfen kein aussergewöhnliches Ansehen und eine mechanische Mischung mit Wermuthblättern hatte nicht stattgefunden. Es konnte daher

<sup>\*)</sup> Upsala Läkareförenings Förhandlingar. Bd. X. H. 4 und 5. p. 353. 1875.

eine Verfälschung nur in der Weise stattgefunden haben, dass ein zur Bereitung von Hopfenextract oder möglicherweise Bier bereits benutzter, oder alter und verdorbener und daher nicht gut verkaufbarer Hopfen mit Tinctura Absynthii oder Wermuthspiritus versetzt, hierauf der Spiritus durch Destillation wiedergewonnen und der Hopfen durch Trocknen zu seinem gewöhnlichen Aussehen wieder gebracht wurde, während er einen stärkeren bitteren Geschmack erlangte. Die Mittheilung dieses Resultats an die Direction veranlasste dieselbe zu der Erklärung, dass dieselbe kein Hopfensurrogat einkaufe und dass auch der Braumeister, welcher volles Vertrauen verdiene, keinen derartigen Zusatz auf eigene Rechnung anschaffe, dass dagegen ihr deutscher Handelsagent beim Verkaufe ein gewisses Bestreben zeige, gerade die in Frage stehende Waare zu verkaufen, welche der Braumeister für gut aussehend und außserdem für etwas stärker und deshalb werthvoller als die übrigen Hopfenarten erklärte. Hoffstedt hat seine Bieruntersuchungen auch später noch fortgesetzt, ist aber an der Veröffentlichung seiner Resultate durch einen frühzeitigen und unerwarteten Tod gehindert.

Neuerdings stellte die erwähnte Direction der Bairischen Actien-Brauerei an mich das Ersuchen, vier verschiedene aus Baiern eingekaufte Hopfenarten zu untersuchen. Im Anbetracht der wenig characteristischen und deshalb auch unsicheren Reactionen verschiedener der als Hopfensurrogate benutzten Substanzen und in Berücksichtigung der grossen Schwierigkeiten, bei der Entfernung der Bitterstoffe des Hopfens selbst (Harze und Lupulin) den Verlust der möglicherweise vorhandenen fremden Bitterstoffe zu verhüten, wurden vergleichende Untersuchungen nicht bloss mit den 4 erwähnten Hopfensorten, sondern auch mit 5 andern angestellt, unter denen sich einheimische und mehrjährige befanden. Unter letzteren war auch die oben erwähnte mit Absynthin verfälschte Hopfenart.

Die Untersuchung wurde auf die früher von Hoffstedt beschriebene Weise angestellt, insoweit nicht die Verschiedenheit der Untersuchungsgegenstände (Bier und Hopfen) Modifica-

tionen bedingten. Zuerst wurde das Aussehen des Hopfens geprüft und dessen Freisein von fremden mechanischen Beimengungen constatirt. Hierauf wurde ein Infusodecoct von 10-20 g. Hopfen mit 200-400 g. destillirtem Wasser bereitet. Der filtrirte Aufguss von frischem und von mehrere Jahre auf dem Laboratorium aufbewahrten Hopfen zeigte differente Eigenschaften. Aus frischem Hopfen bereitet hatte der Aufguss hellere Farbe, einen mehr aromatischen und feineren Geschmack, besass eine schnell vorübergehende Bitterkeit und war bisweilen so reich an aufgelösten harzartigen Stoffen, dass er beim Abdampfen trüb wurde. Aus alten Hopfen bereiteter Aufguss war viel dunkler, von viel minder feinem Geschmacke und etwas länger anhaltender Bitterkeit; die letztere machte sich am längsten bei dem mit Absynthin verfälschten Hopfen geltend, dessen Aufguss sonst von den übrigen sich in nichts unterschied. Der filtrirte Aufguss wurde unter Erwärmen im Wasserbade mit Bleiessig so lange behandelt, wie sich ein Niederschlag bildete, dann alles Blei mittelst Schwefelwasserstoff aus dem kochend heissen Filtrat entfernt, welches nach Abfiltriren des Schwefelbleis und Auswaschen mit siedendem Wasser ein vollkommen klares und bisweilen ganz farbloses Aussehen hat. Zur Concentration und zur Reinigung der möglicherweise vorhandenen Bitterstoffe wurde die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet und nach Zusatz einer geringen Menge Wasser weiter so lange erhitzt, bis alle Essigsäure fort war. Hierauf wurde der harz - und dextrinähnliche zähe Rückstand mit einigen Tropfen Wasser verrieben, auf dem Wasserbade erhitzt und mehrere Male mit etwas Weingeist extrahirt, welcher letztere sodann mit 1-2 Volumen Aether vermischt wurde. Die Mischung wurde 2 mal 24 Stunden hingestellt, um eine vollkommen klare Lösung zu erhalten. Nach Entfernung des Aethers und Weingeists im Wasserbade wurde dann der Rückstand in kochendem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung nun zu den vergleichenden Prüfungen in Bezug auf Geschmack und Reaction mit Tannin und Bleiessig benutzt. Wurde die Lösung mit dem letzteren Reagens trübe oder

erwies sich dieselbe als gefärbt und unrein, so wurde sie auf's Neue mit Bleiessig, Schwefelwasserstoff, Weingeist und Aether u. s. w. in der vorher angegebenen Weise behandelt.

Das Resultat der so angestellten Untersuchung war, dass kein fremder Bitterstoff in den 4 frisch geernteten Hopfensorten sich fand. Auch die übrigen mehrjährigen Hopfensorten, mit Ausnahme des mit Absynthin verfälschten Hopfens, enthielten keinen fremden Bitterstoff, obschon sie dem frischen Hopfen gegenüber sich insofern verschieden verhielten, dass der Hopfenbitterstoff während der Aufbewahrung eine Veränderung erlitten zu haben schien, wodurch der Aufguss eine viel dunklere Färbung bekam und die schliesslichen Lösungen viel schwieriger vollständig vom Bitterstoffe in seiner veränderten Gestalt befreit werden konnten. Blieb aber auch eine geringe Bitterkeit zurück, so war dieselbe doch an sich schwach und unbedeutend und verschwand schleunigst und selbst momentan, wie dies mit der Bitterkeit des Lupulins im Allgemeinen der Fall ist, wenn man dasselbe mit andern Bitterstoffen vergleicht. Der mit Absynthin verfälschte Hopfen verhielt sich dagegen ganz verschieden von den übrigen Hopfensorten, sowohl in Hinsicht auf die stärkere und anhaltendere Bitterkeit des ersten Aufgusses als auch weit deutlicher bei Vergleichung nach wiederholter Behandlung mit Bleiessig, indem hier deutlicher und ungewöhnlich lange anhaltender bitterer Geschmack zurückblieb, welcher zusammen mit den übrigen Reactionen es höchst wahrscheinlich machte, dass der sicher vorhandene fremde Bitterstoff Absynthin war.

Eine solche Verfälschung scheint besondere Aufmerksamkeit zu verdienen, da unseres Wissens früher eine ähnliche
Fälschung des Hopfens selbst ohne mechanische fremde Beimischungen oder Zusätze bisher nicht beobachtet worden ist
und weil ferner hieraus hervorgeht, dass fremde Bitterstoffe
oder Verfälschungen im Bier sich finden können, ohne dass
der Fabrikant davon Wissenschaft besitzt, oder die Verantwortung dafür trägt, welche letztere ihn jederzeit trifft, wenn
er ein Hopfensurrogat, welchen Namen es auch haben mag,
zur Darstellung des Bieres benutzt, da ein solches Surrogat

mit Vortheil sich nur dann darstellen und auf den Markt bringen lässt, wenn es unter Zuhülfenahme von fremden und billigeren Bitterstoffen bereitet wird.

# Ueber die Natur der zuckerigen Materie des Süssholzes.

Von Z. Roussin. \*)

Keinem Chemiker, welcher sich mit dem Glycyrrhizin beschäftigt hat, kann es entgangen sein, dass dasselbe, im Vergleich zu der Süssholzwurzel selbst, fast geschmacklos ist, und doch wurde es beharrlich als die zuckerige Materie dieser Wurzel bezeichnet. Dies bewog mich, den Gegenstand einer neuen Prüfung zu unterziehen.

Glycyrrhizin, welches ich durch viermaliges Lösen in Weingeist, viermaliges Fällen der fremdartigen Materien und Verdunsten der geistig-ätherischen Lösung gereinigt hatte, stellte eine gelbliche in kaltem Wasser unlösliche und beinahe ganz geschmacklose Substanz dar. Erst bei längerm Verweilen im Munde entwickelt sich einige Süsse, welche schwach an die der Süssholzwurzel erinnert. Daraus ergiebt sich doch offenbar, dass der so entschieden süsse Geschmack dieser Wurzel in etwas Anderem begründet sein muss.

Wie man bereits weiss, ertheilen die Alkalien dem Glycyrrhizin ebenso wie dem Aufgusse der Wurzel eine gelbe Farbe. Diese Thatsache habe ich weiter verfolgt und gefunden, dass das Glycyrrhizin sofort einen süssen Geschmack entwickelt, wenn es in Alkalien aufgelöst wird. Zu einer solchen, rasch erfolgenden Lösung reicht schon verdünnte Kali- oder Natronlauge hin. Beim Verdunsten dieser süssen, lebhaft gelben Solution hinterbleibt ein schuppiger, durchsichtiger, dunkel orangegelber Rückstand, welcher sich wiederum rasch in kaltem Wasser löst und an seiner Süssigkeit nichts eingebüsst hat. Es versteht sich, dass man bei diesem Expe-

<sup>\*)</sup> Journ. de Pharm, et de Chimie, Juli 1875, p. 6.

rimente einen Ueberschuss von Alkali möglichst vermeiden muss, damit das Product nicht einen laugenhaften Geschmack bekommt; auch würde ein erheblicher Alkali-Ueberschuss zersetzend auf das Glycyrrhizin einwirken.

In der Süssholzwurzel befindet sich übrigens eine solche Verbindung des Glycyrrhizins mit Kali oder Natron nicht, sondern es ist darin mit Ammoniak vereinigt. Um dies zu beweisen, braucht man nur die frische oder die trockne, vorher mit Wasser aufgeweichte Wurzel mit Kalioder Natronlauge zu übergiessen, um sofort eine starke Ammoniak-Entwicklung wahrzunehmen. Ebenso verhält sich das durch kaltes Ausziehen der Wurzel mit Wasser und Verdunsten im Wasserbade bereitete Extract.

Das Glycyrrhizin bildet mit dem Ammoniak zwei verschiedene Verbindungen, eine mit Alkali-Ueberschuss und eine dunkelgelbe Solution bildend, während die andere nur halb so viel Ammoniak enthält und eine bernsteingelbe Lösung giebt. Man erhält die erste, indem man zum Auflösen des Glycyrrhizins in Wasser einen Ueberschuss von Ammoniak anwendet. Wird eine solche dunkelgelbe Lösung eingetrocknet, so hinterbleibt ein firnissartiger, schuppiger, spröder, luftbeständiger, gelblicher Körper, welcher die zweite Ammoniak-Verbindung darstellt, sich sehr leicht in Wasser löst und diesem eine bernsteingelbe Farbe ertheilt. Einige Tropfen Ammoniak färben diese Lösung sofort dunkelgelb. Die wässerige Lösung der zweiten Verbindung schmeckt genau so wie die Süssholzwurzel.

Das Glycyrrhizin spielt in diesem beiden Verbindungen die Rolle einer ächten Säure, die daraus hervorgehenden Producte sind wahre Salze, denn sie erleiden die doppelte Zersetzung nicht nur mit fast allen Metallsalzen, sondern auch mit den Salzen der organischen Alkalien. Die dabei entstehenden Niederschläge enthalten das Glycyrrhizin in Verbindung mit dem Oxyde oder dem Alkaloïde. Das Glycyrrhizin oder die Glycyrrhizinsäure scheint ihren hauptsächlichsten Eigenschaften gemäss eine intermediäre Säure zu sein, welche zwischen der Gerbsäure und Pektinsäure steht. Die mit

einem Ueberschuss von Ammoniak entstandene Verbindung ist das basische Ammoniaksalz; die zweite, an Ammoniak ärmere, ist die wichtigste, weil sie die süsse Materie der Süssholzwurzel repräsentirt. Wir wollen sie glycyrrhizinsaures Ammoniak oder kürzer Ammoniak-Glycyrrhizin nennen.

2,50 g. Ammoniak-Glycyrrhizin wurden in einer Mischung von Weingeist und Aether, welche vorher durch einige Tropfen Salzsäure angesäuert war, gelöst, und die Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag von Platinsalmiak betrug 0,0455 g., und lieferte 0,0205 g. Platin, entsprechend 0,0035 g. Ammoniak. Das Ammoniak-Glycyrrhizin enthält mithin 0,14 Proc. Ammoniak. Danach müsste das Aequivalent des Glycyrrhizins höher sein, als man es bis jetzt angenommen hat.

Zur Darstellung des Ammoniak-Glycyrrhizins im reinen Zustande bin ich folgendermaassen verfahren. Süssholzwurzel von bester Beschaffenheit wird oberflächlich abgeschabt, zu einer wergartig faserigen Masse zerstampft, diese mit ihrem doppelten Gewichte destillirten Wassers einige Stunden lang kalt macerirt, gepresst, noch einmal eben so behandelt, die vereinigten Flüssigkeiten der Ruhe überlassen, die klar abgegossene Flüssigkeit aufgekocht, vom ausgeschiedenen Eiweiss abfiltrirt, und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Der anfangs gelatinöse und flockige Niederschlag zieht sich allmählig stark zusammen und bildet dann am Boden des Gefässes eine weiche Masse. Man giesst nun die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht wiederholt mit Wasser zur Entfernung aller Säure, bringt die Masse in eine Flasche, setzt ohngefähr das dreifache Gewicht Weingeist von 90 % hinzu, und nach erfolgter Lösung ein ebenso grosses Quantum Weingeist von 96 bis 98 %. Es schlägt sich dadurch ein wenig Pektinsäure nieder, welche man durch Filtriren beseitigt. Das weingeistige Filtrat versetzt man so lange mit Aether, als dadurch ein Niederschlag entsteht und lässt 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich ein fremder schwärzlicher pechartiger Körper abgelagert, welcher fest anhaftet und sämmtliche Flüssigkeit klar abzugiessen gestattet.

Man setzt zu derselben nach und nach ammoniakalischen Weingeist (Weingeist von 90 %, der mit Ammoniakgas gesättigt ist). Dadurch entsteht ein schwerer gelber flockiger Niederschlag von Ammoniak-Glycyrrhizin. Man sammelt ihn auf einem feinen Tuche, wäscht ihn rasch mit einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Weingeist, presst und trocknet in einem warmen Luftstrom oder unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure. So erhalten ist die Verbindung schwach gelblich gefärbt, löst sich rasch und vollständig in Wasser mit bernsteingelber Farbe und ertheilt ihm einen sehr süssen Geschmack. Sie repräsentirt das wahre süsse Princip der Süssholzwurzel. In concentrirter Lösung auf Teller oder Glasplatten ausgestrichen, trocknet sie zu durchsichtigen, spröden Blättchen ein.

Dieses Ammoniak-Glycyrrhizin ist vollkommen luftbeständig. Seine wässerige Lösung schäumt, beim Schütteln; enthält sie per Liter 1 g., so schmeckt sie noch sehr süss, und wenn halb so viel darin ist, besitzt sie ohngefähr den Geschmack der Wurzel.

Der nachstehende Versuch beweist, dass das reine Glycyrrhizin fast unlöslich in Wasser, geschmacklos ist und den süssen Geschmack der Wurzel erst dann entwickelt, wenn es mit einem Alkali verbunden ist. Wenn man zu einer Lösung des Ammoniak-Glycyrrhizins, welche 1/500 davon enthält, mithin sehr süss schmeckt, ein wenig irgend einer Säure im Ueberschuss setzt, um das Glycyrrhizin frei zu machen, so verliert sie sofort ihren süssen Geschmack und das Glycyrrhizin fällt nach und nach in Flocken heraus. Wendet man concentrirtere Solutionen (mit 1/100 oder 1/50) und Essigsäure an, so erfolgt der Niederschlag langsamer; es bildet sich nemlich dann eine durchsichtige steife Gallerte. Auch diese besitzt keinen Geschmack, und erst bei längerm Verweilen im Munde spürt man schwache Süssigkeit - eine Folge der Einwirkung des alkalischen Speichels. Selbstverständlich lösen sich auf Zusatz von ein wenig Ammoniak die Flocken oder die Gallerte sofort wieder zu einer süssen Flüssigkeit auf.

Ausser den practischen, industriellen oder anderen Anwendungen, deren die vorstehenden Thatsachen fähig sind, können sie auch zur einfachen Erklärung einiger bis jetzt dunkel gebliebenen Erscheinungen dienen.

Oft besitzt die Süssholzwurzel, namentlich wenn das Trocknen derselben langsam oder unvollständig erfolgt oder wenn sie an einem feuchten Orte aufbewahrt ist, einen nur schwachen Geschmack. Die Ursache davon liegt in einer beginnenden Gährung, aus welcher saure Producte, namentlich Essigsäure, hervorgehen, wodurch das Ammoniak gesättigt und das Glycyrrhizin in Freiheit gesetzt wird. Setzt man solche Wurzeln einer schwach ammoniakalischen Atmosphäre aus, so nehmen sie den ursprünglichen süssen Geschmack wieder an.

Wer Süssholzextract durch Behandeln der Wurzel mit kaltem Wasser bereitet hat, wird sich erinnern, dass die anfangs klaren Auszüge binnen einigen Stunden trübe werden, zumal im Sommer, dabei Kohlensäure entwickeln, einen voluminösen gelblichen gallertartigen Niederschlag fallen lassen, sauer werden und ihren süssen Geschmack zum Theil verlieren. Dieser Niederschlag ist nichts Anderes als frei gewordenes Glycyrrhizin, wird aber weggeworfen in der irrigen Meinung, es sei ein fremdartiger Körper, Stärkmehl, Harz, Pektinsäure etc. In solchem Falle würden einige Tropfen Ammoniak genügen, um die Trübung zu beseitigen und die frühere Süssigkeit wieder herzustellen.

Das Extract, welches man durch Verdunsten des kalt bereiteten Auszugs der Wurzel erhält, ist sehr hygroskopisch und lässt sich nur durch Beimischung bedeutender Mengen von Stärkmehl, Gummi etc. vollständig austrocknen. Die auf diese Weise hergestellten Lakritzen-Stangen werden aber im Sommer weich und kleben zusammen. Da das Ammoniak-Glycyrrhizin durchaus nicht hygroskopisch ist und selbst bei 80 bis 100° noch nicht weich wird, so müssen andere Bestandtheile des Extracts an dem Feuchtwerden schuld sein. Es wäre daher gewiss ein grosser Fortschritt, wenn man sich entschliessen wollte, aus der Wurzel das süsse Princip rein

Z. Roussin, Ueb. die Natur d. zuckerigen Materie d. Süssholzes. 161

darzustellen und für sich oder mit andern Substanzen versetzt auzuwenden.

Das Ammoniak-Glycyrrhizin könnte auch, ähnlich wie das Tannin, als Antidot dienen, und hätte vor diesem noch den Vorzug, dass es angenehmer schmeckt, unschädlicher ist, und, wegen seiner salzigen Natur, die Salze der Metalle und Alkaloïde besser niederschlägt. Schon ein Wurzelauszug würde diese Dienste leisten.

Bekannt ist es schon lange, dass ein Süssholzaufguss den unangenehmen Geschmack gewisser Substanzen grossentheils maskirt. Durch directe Versuche habe ich mich überzeugt, dass das schwefelsaure Chinin, die schwefelsaure Magnesia, das Jodkalium, die Ipekakuanha, der Brechweinstein etc. von ihrem Geschmacke bedeutend verlieren, wenn man sie mit einer hinreichenden Menge Ammoniak-Glycyrrhizin mengt. Der von Alters her bestehende Gebrauch, die Pillen mit Süssholzpulver zu bestreuen, hat ohne Zweifel keinen andern Grund, als den mehr oder weniger unangenehmen Geschmack mancher Medicamente zu verdecken oder momentan zu vernichten. Es scheint, dass, abgesehen von einer chemischen Reaction, der sehr andauernde Geschmack des Süssholzzuckers fähig ist, den Gaumen auf einige Augenblicke unempfindlich für andere Eindrücke zu machen. Ich bin gewiss, dass in vielen Fällen das Ammoniak-Glycyrrhizin ein passender Zusatz zu Pillenmassen, Pulvern etc. sein würde, dass in vielen Tränken der Geschmack gewisser Medicamente sich besser durch einige Decigramme Ammoniak-Glycyrrhizin verbessern liesse, als durch Hundertmal grössere Mengen Zucker, und dass endlich die tägliche Anwendung gewisser Präparationen, wie der antiscorbutische Syrup, der Jodeisensyrup, der Leberthran etc., ausserordentlich vereinfacht wäre, wenn man die Vorsicht gebrauchte, vor und nach jedem Einnehmen einige Tropfen Ammoniak-Glycyrrhizin-Lösung in den Mund fallen zu lassen. Wenn ich nun noch den intensiven Geschmack, die leichte Darstellung, die leichte Löslichkeit in Wasser, die grosse Haltbarkeit der wässerigen Lösung und das Oekonomische in der Anwendung erwäge, so glaube

ich, das Ammoniak-Glycyrrhizin als den Zucker der Armen bezeichnen zu können.

Handelt es sich um ökonomische und industrielle Darstellung des Ammoniak-Glycyrrhizins im grösseren Maassstabe, wo chemische Reinheit nicht erforderlich ist, so kann man, mit Umgehung des Weingeists und Aethers, in der Weise verfahren, dass man das durch Schwefelsäure gefällte und gewaschene Glycyrrhizin einfach in ammoniakalischem Wasser löst und diese Lösung eintrocknet. In Gegenden, wo die Süssholzwurzel einheimisch ist, liesse sich ein solches Präparat leicht herstellen und statt der Wurzel oder des Extracts in den Handel bringen.

## B. Monatsbericht.

## Darstellung des Glycols.

Eine äusserst einfache Darstellungsweise des Glycols ist von den Herren A. Zeller und G. Hüfner aufgefunden worden. Dieselben erhitzen gleiche Molecüle Aethylenbromid und Kaliumcarbonat mit einer grösseren Menge Wasser, als zur Lösung des Salzes nothwendig ist, am Rückflusskühler zum Sieden. Die Reaction verläuft vermuthlich nach folgendem Schema:

$$\mathbb{C}^{2} \, \mathbb{H}^{4} \, \mathbb{B}^{2} + 2 \, \mathbb{H}^{2} \, \mathbb{O} + \mathbb{K}^{2} \, \mathbb{C}^{3} = \mathbb{C}^{2} \, \mathbb{H}^{4} (\mathbb{O}\mathbb{H})^{2} + 2 \, \mathbb{H}\mathbb{B}^{r} + \mathbb{K}^{2} \, \mathbb{C}^{3} = \mathbb{C}^{2} \, \mathbb{H}^{4} (\mathbb{O}\mathbb{H})^{2} = 2 \, \mathbb{K}\mathbb{B}^{r} + \mathbb{H}^{2} \, \mathbb{O} + \mathbb{C}^{0}^{2}.$$

Nach beendigter Reaction wird die noch warme Flüssigkeit in eine Schaale gegossen, vorsichtig bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und dann in der Kälte die breiige Masse aufs Filter gebracht und unter Anwendung der Bunsen'schen Pumpe tüchtig mit absolutem Alkohol ausgewaschen, in welchem das Glycol löslich ist. Das reine Glycol gewinnt man dann durch fractionirte Destillation. Die erhaltenen Resultate übertreffen die aller übrigen Methoden ganz bedeutend. (Journ. f. pract. Chem. 11,229. 1875.). C. J.

## Propargylverbindungen.

L. Henry stellte Propargylchlorid und -jodid dar; ersteres durch Einwirkung von PCl3 auf Propargylalkohol, letzteres durch Einwirkung von Jod und rothem Phosphor auf denselben. Das Chlorid C3 H3 Cl ist eine farblose, sehr bewegliche, in H<sup>2</sup> O unlösliche Flüssigkeit, die einen unangenehmen Geruch besitzt und bei 65° siedet. C3 H3 J ist ein weisser, am Lichte schnell braun werdender Körper, in Alkohol und Aether sehr löslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 398.).

C, J.

## Derivate des secundaren Hexylalkohols

stellte J. Uppenkamp dar:

- 1) Hexylsulfocyansäureäther wurde erhalten durch Erwärmung von Hexyljodid mit Sulfocyankalium in einem Kölbchen mit aufrecht stehendem Kühler. Durch Ausfällung mit H2 O und mehrmaliges Waschen wurde der Aether als farblose Flüssigkeit erhalten.
- 2) Hexylsenföl. Hexyljodid wurde mit alkohol. H<sup>3</sup> N 5 Stunden lang in zugeschmolzener Röhre erwärmt, der Alkohol und das nebenbei entstandene Hexylen abdestillirt; die aus den jodwasserstoffsauren Salzen abgeschiedenen Amine mit HgCl2 nach der Hofmann'schen Methode in das Senföl verwandelt. Eine farblose Flüssigkeit von entschieden senfölartigem Geruch. (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 55. 1875.).

C. J.

## Zur Kenntniss des Nitroäthans.

Versuche, die A. Geuther über C2 H5 NO2 anstellen liess, um seine Constitution zu erforschen, ob es vielleicht Nitrosyl-Alkohol sei, lieferten unter anderem das Resultat, dass es bei 1000 durch wässrige H3 PO3 in C2 H4 O2 und H<sup>3</sup> N übergeführt wird. Das Nitroäthan muss also die Acetylgruppe enthalten; da nun andere Versuche ergaben, dass es keine OH-Gruppe enthält - PCl5 wirkt nicht darauf -, so bleibt ihm die Formel übrig

> CH3 das heisst: es ist Acetamid CO

 ${
m N}^{{
m H}^{\,2}}$ + Sauerstoff, welcher an den fünfwerthigen N geknüpft ist. Durch gewisse Reductionsmittel nun, wie durch phosphorige Säure, wird dieses  $\Theta$  weggenommen und das Amid der Säure gebildet, welches durch Aufnahme von  $H^2 \Theta$  in  $H^3 N$  und  $G^2 H^4 \Theta^2$  zerfällt. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 1620.).

## Derivate des secundären Octylalkohols

stellte H. Jahn dar. Der Alkohol wurde erhalten durch Verseifen von Ricinusöl. Das aus diesem Alkohol durch Einwirkung von Phosphor und Jod erhaltene Jodid wurde in das Amin übergeführt und dieses nach Hofmanns Methode in Octylsenföl.

Das Octylsenföl  $\mathbb{C}^8$  H<sup>17</sup>  $\mathbb{C}$ SN ist eine farblos durchsichtige Flüssigkeit, die bei  $234^{\circ}$  siedet.

Das Octylamin bildet ein aus heissem Wasser in schönen, goldglänzenden Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 804.). C. J.

## Chloranhydride der fetten Säuren.

Nicht unwichtig dürfte die Bemerkung Kanonnik off serscheinen, dass sich die Chloranhydride der fetten Säuren auch reichlich bilden bei Behandlung mit Phosphoroxychlorid, welch letzteres als häufiges Nebenproduct der mit Phosphorchlorid ausgeführten Reactionen, sonst nicht viel weitere Verwerthung findet. Den zweibasischen Säuren gegenüber verhält es sich wie Phosphorchlorür und liefert nicht Chloride, sondern Anhydride. (Annal. Chem. u. Ph. 175, 381.). C. E.

# Ueber den Siedepunkt des Glycerins

lauten die Angaben der verschiedenen Lehrbücher sehr widersprechend. Kékulé und Berthelot geben 275 — 280°, Strecker 280°, Medelejeff in einem Aufsatz in Ann. Chem. Pharm. 290°. A. Oppenheim und M. Salzmann haben mit krystallisirtem Glycerin neue Siedepunktsbestimmungen vorgenommen und den corrigirten Siedepunkt, übereinstimmend mit Mendelejeff, zu 290,4° gefunden. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII. 1622. 1874.).

## Eine neue Eigenschaft des Glycerins.

Bei der Untersuchung eines chemisch reinen C3 H8 O3 fand R. Godeffroy, dass dasselbe, auf 150° C. erhitzt, Feuer fing und mit ruhiger, blauer nicht leuchtender Flamme verbrannte. Bringt man in eine offene Porzellanschaale ein nicht zu verdünntes Glycerin und etwas Docht oder Baumwolle, so lässt sich letztere entzünden und brennt auf Kosten des Glycerins mit blauer Flamme ruhig fort. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 1566. 1874.).

## Metaäthyltoluol

stellte E. Wrobleosky synthetisch dar durch zweitägiges Erwärmen einer ätherischen Lösung von Bromäthyl und Metabromtoluol mit metallischem Natrium in einem Kolben am Rückflusskühler. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde es über Natrium rectificirt. Metaäthyltoluol C<sup>6</sup> H<sup>4</sup>(C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>) CH<sup>3</sup> ist eine farblose bei 158-159° siedende Flüssigkeit und liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Isophtalsäure. (Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1680. 1874.).

# Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dichlornitrobenzol.

Die Reactionsfähigkeit der am Benzolkern angelagerten Chloratome wächst bekanntlich durch den Eintritt einer Nitrogruppe. Es liess sich daher vermuthen, dass bei Einwirkung von alkoholischem KOH auf C6H3Cl2NO2 Chlornitrophenol, Dichloranilin und eine Azoverbindung entstehen werde. In der That erhielt Aug. Laubenheimer neben einem vierten Körper die drei genannten Verbindungen. Bei der Reaction färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraunroth und beim Erkalten scheidet sich eine dunkelgefärbte Masse ab, welche wesentlich aus Tetrachloroxazobenzol (C6H3Cl2)2N2O besteht; sie wird mit kaltem Alkohol abgewaschen und mit CS2 ausgekocht. Hierbei bleibt ein braunes Pulver zurück, mit dessen Untersuchung Verfasser noch beschäftigt ist. Durch Abdestilliren des CS<sup>2</sup> erhält man das Tetrachloroxazobenzol, welches aus der alkoholischen Lösung in bräunlich rothen kleinen Nadeln krystallisirt. Giesst man die von rohen Tetrachloroxazobenzol abfiltrirte Flüssigkeit in H2O und säuert mit HCl an, so sammelt sich am Boden eine dicke, dunkle Flüssigkeit, die aus einem Gemenge von Dichloranilin und Chlornitrophenol besteht: sie werden durch NaOH getrennt.

Das Dichloranilin & GH^3Cl². NH² wurde durch Umkrystallisiren seines salzsauren Salzes gereinigt und daraus durch NaOH abgeschieden. Das aus dem reinen Natriumsalz abgeschiedene Chlornitrophenol & GH^3Cl. NO². OH krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in gelben, platten Nadeln, das Natriumsalz mit einem Molecül H²O in glänzenden, carminrothen Nadeln, (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII. 1600.).

# Zersetzungen einiger aromatischen Verbindungen durch Kaliumehlorat und Salzsäure.

1 Theil Gallussäure in 70 Theilen Wasser von 90° C., mit 3 Theilen Kaliumchlorat gelöst, und in geräumiger Schaale allmählig mit 14 Theilen Salzsäure versetzt liefert nach J. Schreder unter schnellverlaufender, stürmischer Reaction eine chlorhaltige Säure; zu mindestens 60 % der gesammten Zersetzungsproducte. Dieselbe, schwierig rein zu erhalten, entspricht einer Säure von der Formel:  $\mathbb{C}^2 \mathbb{H}^3 \mathbb{C}^{13} \mathbb{O}^4$ , nur das Calcium- und Baryumsalz krystallisiren gut und bestätigen übrigens die obige Formel, gemäss welcher Herr Schreder die Verbindung als Isotrichlorglycerinsäure bezeichnet. Hierfür spricht auch die glatte, quantitative Spaltung in Chloroform und Oxalsäure — entsprechend dem Chloral und der Trichloressigsäure:  $\mathbb{C}^3 \mathbb{H}^3 \mathbb{C}^{13} \mathbb{O}^4 = \mathbb{C} \mathbb{H} \mathbb{C}^{13} + \mathbb{C}^2 \mathbb{H}^2 \mathbb{O}^4$ 

Ferner wird die Säure durch Zinn und Salzsäure zu Acthylidenmilchsäure reducirt, wie an dem Kalksalz der letzteren  $(C^3H^5O^3)^2$   $Ca+5H^2O$  nachgewiesen wurde.

Die Entchlorung geht unter geeigneten Vorkehrungen indessen stufenweise vor sich und man erhält zunächst eine gechlorte Säure:  $\mathbb{C}^5$  H<sup>4</sup> Cl<sup>2</sup> O<sup>4</sup> — der Verfasser benutzte die rohen Krystallisationen und Mutterlaugen zur Darstellung —, welche augenscheinlich als ein gechlortes Derivat der Isaconsäure, oder einer der andern drei damit isomeren Säuren betrachtet werden kann; besonders deshalb, weil sie in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt Brenzweinsäure liefert.

Neben der Isotrichlorglycerinsäure befindet sich noch eine andere, und zwar chlorfreie Säure, C<sup>6</sup> H<sup>8</sup> O<sup>6</sup>, die Herr

Schreder als Tricarballylsäure anspricht, deren Entstehung jedenfalls nur als eine secundäre zu erklären ist.

Salicylsäure giebt bei gleicher Behandlung gechlorte Chinone, gechlorte Salicylsäure und auch eine ziemliche Menge von Isotrichlorglycerinsäure.

Phenol verhält sich ähnlich. (Ann. Chem. u. Ph. 177. 2, 3, 281.).

## Terpenylsäure.

Ein neues Oxydationsproduct des Terpentinöls, die Terpenylsäure, erhielt C. Hempel bei der Oxydation des krystallisirten Terpins mit chromsaurem Kalium und verdünnter  $H^2 SO^4$ . Sie ist nach der Formel  $C^8 H^{12} O^4$  zusammengesetzt, leicht löslich in  $H^2 O$  und krystallisirt aus demselben in farblosen Blättern mit 1 Molecül  $H^2 O$ . Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt bei  $90^{\circ}$ . Das Silbersalz  $C^8 H^{11} O^4$  Ag wird aus heisser, conc. Lösung als eine weisse, lockere Masse erhalten, während sich das Kupfersalz  $(C^8 H^{11} O^4)^2 C_H$  in kleinen, wohl ausgebildeten, dunkelblauen Krystallen abscheidet. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 357.).

## Chlornitroanilin

erhielten A. Laubenheimer und G. Körner, indem sie Dichlornitrobenzol mit alkoholischem H³N etwa einen Tag lang auf 200° erhitzten. Um das gebildete Chlornitroanilin von unverändertem Dichlornitrobenzol zu trennen, wurde der Röhreninhalt eingedampft, dann mit rauchender HCl versetzt, die tiefrothe Lösung filtrirt und mit so viel H²O versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; es erwies sich als Chlornitroanilin G⁶ H³ ClNO² NH². Es krystallisirt in kleinen orangefarbenen Nadeln, ist leicht löslich in absolutem Alkohol, wenig in kaltem Wasser und schmilzt bei 113,5°. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 224. 1875.).

## Bildung des Schwefelharnstoffs aus Cyanamid.

E. Baumann theilt mit, dass dieselbe leicht und vollständig gelingt, wenn man eine concentrirte, wässrige Lösung von Cyanamid mit überschüssigem, gelben Schwefelammonium

vermischt und einen Tag stehen lässt. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet dabei vollständig; verdunstet man letztere im Wasserbade zur Trockne, löst in H²O, filtrirt und verdunstet wieder, so erhält man die dem verwendeten Cyanamid entsprechende Menge Schwefelharnstoff. Ebenso verhalten sich die Metallverbindungen des Cyanamids, indem zunächst dieses regenerirt wird. Versetzt man eine mässig verdünnte Schwefelharnstofflösung mit Silbernitrat, so entsteht eine augenblicklich wieder verschwindende Trübung; fügt man nun überschüssige HCl hinzu, so entsteht keine Fällung von AgCl, sondern beim Stehen der Lösung scheiden sich Krystallnadeln der Doppelverbindung 2 CSN² H⁴ + AgCl ab. (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 26, 1875.). C. J.

# Untersuchung der ungekeimten Gerste auf Zucker und Dextrin.

Nach der Untersuchung von Gotthold Kühnemann enthält die ungekeimte Gerste nur einen, nach rechts polarisirenden, die Kupferprobelösung nicht reducirenden, jedoch krystallisirenden Zucker, während in der gekeimten Gerste ein Theil des Zuckers in unkrystallisirbaren, die Kupferlösung reducirenden durch die in Folge des Keimungsprocesses erhöhte Temperatur umgesetzt wird. Dieselbe Umsetzung tritt auch ein, wenn man den kalt bereiteten alkoholischen Auszug der ungekeimten Gerste heiss verdampfen lässt, oder den Alkohol abdestillirt. Zu den Untersuchungen Verfassers wurde frisch geerntete, lufttrockne Gerste genommen und dieselbe nicht unter Mühlsteinen gemahlen, sondern, um jede Erwärmung zu vermeiden, sofort vollständig fein gestossen.

Die Untersuchung auf Dextrin ergab, dass weder in der normal gekeimten noch in der ungekeimten Gerste — entgegen den Angaben der verschiedenen Lehrbücher der Chemie, Physiologie und Technologie — Dextrin enthalten ist, wohl aber krystallisirender Zucker und noch verschiedene andere organische Körper, in der ungekeimten Gerste vorzüglich Sinistrin. (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 387.). C. J.

# Ueber einen Essigpolyp.

Ein sehr seltenes Geschenk hat das Aquarium des pariser Acclimatations-Garten erhalten, nemlich einen quallenförmigen Polyp, welcher binnen kurzer Zeit alle seine Mitbewohner im Bassin tödtete. Die Ursache soll sein, da die Analyse des Wassers Essig constatirte, dass dieses wunderbare Thier Alkohol erzeugt und denselben in Essig umsetzt. Man hat diesen Essigfabrikant jetzt abgesondert, damit er seine Essigindustrie ungestört und ohne Schaden fortsetzen kann (?) (Repert. de Pharmacie. Tom. I. p. 714. Lyon méd.).

Bl.

## Tod durch Chloralinjection.

Behufs Vornahme einer Augenoperation an beiden Augen hatten Deneffe und Van Wetter einem Mann innerhalb 10 Minuten 6 g. Chloral ins Blut injicirt, und sodann mit der Operation begonnen. In einer Minute war diese am rechten Auge glücklich vollzogen und eben sollte am linken operirt werden, als Puls und Athem plötzlich stille standen. Sofort wurde ein electrischer Strom durch den Körper des Patienten geleitet, worauf Puls und Athem sich wieder in Bewegung setzten und das Gesicht sich röthete. Da versagt plötzlich der schlecht unterhaltene Electrisirapparat den Dienst, ein anderer ist nicht zur Hand, Pulsation und Respiration hören auf, das Leben ist und bleibt erloschen. Eine dringende Mahnung zur Vorsicht! (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XXII. pag. 58.). Dr. G. V.

# Neue Art giftiger Kleiderstoffe.

Seit kurzer Zeit ersetzen nach Prof. Dr. W. F. Gintl (Lotos 1874, S. 206) namentlich elsässer und englische Fabrikanten in der Zeugdruckerei das theure Albumin theilweise durch Glycerinarsenik und essigsaure Thonerde. In gradezu gewissenloser Weise bringen sie Gewebe in den Handel, welche im Meter 2 bis 3 g. arseniger Säure als arsenigsaure Thonerde enthalten. Namentlich kommen Cottone und Battiste vor, welche in neuvioletter Grundfarbe weisse Muster, wie weisse Punkte, Ringe, Sternchen oder Blümchen zeigen, dann aber auch Cottone, welche mit braungelben oder rothbraunen Mustern bedruckt sind, also Nuancen zeigen, welche bisher nie als in irgend welcher Weise verdächtig erschienen, und von dem Uneingeweihten ohne jegliche Ahnung der Gefahr gekauft werden, welche das Tragen solcher Kleiderstoffe in sich schliesst. Dass diese Gefahr in der That keine geringe ist, erhellt, abgesehen davon, dass es sich um einen relativ so hohen Arsengehalt handelt, insbesondre daraus, dass diese Stoffe die giftige Verbindung in einer keineswegs unlöslichen Verbindung enthalten, so dass sie durch einfaches Einlegen in Wasser an dieses alsbald eine deutlich nachweisbare Menge arsenigsauren Salzes abgeben. Diese letztere Erscheinung findet ihre Erklärung darin, dass diese durchweg im Preise niedrigstehenden Waaren, zumal die neuvioletten, offenbar nach dem Bedrucken gar nicht gewaschen und gespült, sondern direct der Appretur zugeführt werden, was wohl darin seinen Grund hat, dass sie beim Waschen zum Theil ausgehen, und desshalb die Vornahme einer Wäsche nicht im Interesse des Fabrikanten liegen mag. — (Dingl. P. J. Bd. CCXIV, 425.).

# Forensischer Nachweis von Cyankalium.

So leicht es im Allgemeinen ist, eine stattgefundene Vergiftung durch Cyankalium dadurch zu constatiren, dass man das Vorhandensein von Cyan überhaupt nachweist, so ist doch auf der anderen Seite die Frage nicht immer leicht zu entscheiden, ob das Cyan in Form von freier Blausäure und Cyankalium in den Körper gebracht wurde, oder etwa als eines der nicht toxischen Doppelcyanüre, wie Ferrocyankalium u. s. w. Zur Lösung dieses Zweifels empfiehlt Jacquemin, einen Theil des Breies der organischen Substanzen mit reinem Natriumcarbonat zu neutralisiren, die Masse in einem Glaskolben im Wasserbade auf etwa 50° zu erhitzen und dann einen langsamen Strom von Kohlensäure durchzuleiten. Ferrocyanverbindungen werden durch die Kohlensäure nicht angegriffen, wohl aber das Cyankalium, wobei Blausäure frei wird und mit der überschüssigen Kohlensäure durch ein Röhrensystem entweicht, in welchem ein mit destillirtem Wasser gefüllter Kugelapparat und ein zweiter ähnlicher passirt werden muss, worin sich eine verdünnte angesäuerte Lösung von salpetersaurem Silber befindet. Man wird also die Hauptmenge der Blausäure, welche jetzt nicht von einem Doppelcyanüre, sondern nur von Cyankalium oder freier Blausäure herrühren kann, in dem destillirten Wasser gelöst in Händen haben, während etwa unabsorbirt weiter gegangene Spuren in der Silberlösung sich als Cyansilber niederschlagen. (Annales de Chimie et de Physique. V. Serie. Tome IV. pag. 135. Dr. G. V.

## Apomorphin und dessen Wirkung.

Dieses neue Alkaloïd erhielten Mathiesen und Wright folgendermassen:

I. Morphium, 2 bis 3 Stunden mit überschüss. Chlorwasserstoffsäure in verschlossenen Röhren bis zu 140—150° erhitzt, geht in diese neue Base über. Beim Oeffnen der Röhren entweicht kein Gas. Um es rein zu erhalten, wird der Röhreninhalt in Wasser, dem überschüss. Natronbicarbonat zugesetzt war, aufgenommen und aus dem Niederschlag das Apomorphin durch Aether oder Chloroform ausgezogen. Diese ätherische Lösung mit einigen Tropfen conc. Salzsäure geschüttelt scheidet salzsaure Apomorphinkrystalle ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten werden. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist das Product wasserfrei und hat folgende Zusammensetzung C<sup>17</sup> H<sup>17</sup> NO<sup>2</sup> + HCl.

An der Luft färbt es sich gleichmässig grün in Folge einer Oxydation und ist dann theilweise in Wasser und Alkohol mit einer smaragdgrünen, in Aether mit einer schönen purpurrothen und in Chloroform mit einer violetten Farbe löslich.

II. Codein, 2 bis 3 Stunden lang mit seiner 10 oder 20 fachen Gewichtsmenge conc. Salzsäure ebenso bei 140° in verschlossenen Röhren erhitzt, färbt den Röhreninhalt braun, welcher von einer öligten Schicht überzogen wird. Beim Oeffnen der Röhren verschwindet diese Schicht, welche wahrscheinlich aus Chlormethyl gebildet wurde. Die weitere Behandlung ist wie oben angegeben. Das Codeïn zerfällt, wie folgt:  $C^{17}H^{17}$  (CH³) HNO³ + IICl =  $C^{12}C^{17}H^{17}NO^2$ 

Das Apomorphin ist ein Brechmittel, welches rasch wirkt. Wässrige Lösungen sind nicht haltbar, in Zuckerwasser oder Glycerin gelöst bleibt dasselbe unverändert.

Unter die Haut eingespritzt bringt es keinen Reiz hervor, abgesehen davon, dass um die Stichwunde eine leichte Anschwellung eintritt. 10 Millig. sind zum Brechen eines erwachsenen Menschen erforderlich und besteht das Ausgebrochene aus der schleimigen Magenflüssigkeit, welche auf Lackmus neutral reagirt und vor Galle selten wahrzunehmen. Ausser dem Eckel, welchen es erregt, hat es keine abführende Wirkung, der Blutumlauf wird ruhiger und der Puls fällt. Blässe, Schweiss und eine Neigung zu Ohnmacht folgen.

Bei Blutspeien hat C. Paul es angewandt und in seiner Eckel erregenden Eigenschaft vortheilhaft angewandt.

Die rasche Brechen erregende Wirkung lassen das Apomorphin bei Vergiftungen anwenden, eingespritzt unter die Haut ist es vorzugsweise bei Strychninvergiftungen anzuwenden, wo der Mund krampfhaft gesperrt ist. (Répert. de Pharmacie. Tome II. November 1874. p. 687.). Bl.

## Wirkung der Milchsäure im Organismus.

Im Verlauf sehr umfangreicher Untersuchungen über die Quelle der Magensaftsäure kam R. Maly in die Nothwendigkeit, die Frage zu entscheiden, ob Milchsäure, auch in verdünnten Lösungen, im Stande sei, Chloride der Alkalien und alkalischen Erden zu dissociiren. Maly bediente sich dazu des Diffusionsverfahrens, von der Annahme ausgehend, dass freie Salzsäure rascher diffundire als die Chloride. Dialytische Versuche (Pergamentpapier) zeigten sich weniger geeignet. Einige C.C. Milchsäure, die durch Zerlegung des Zinklactats mittels H2S, und folgender Aufnahme in Aether gewonnen worden, wurden zu einer abgewogenen Menge Chlorids gebracht auf den Boden eines etwa 17 Ctm. hohen und 3,5 Ctm. weiten Glascylinders. Darauf wurde mit einem in eine capillare Röhre ausgezogenen Glasrohr Wasser aufgeschichtet bis zur Füllung des Cylinders. Nach Graham durchwandert HCl 2,3 mal so schnell die Flüssigkeitsschichten als die Chloride der Erden und des Kaliums, und es liess sich erwarten, dass nach Ablauf der Diffusionszeit in den höheren Schichten mehr Chlor sich finden werde, als dem vorhandenen Metall äquivalent ist, während in den unteren Schichten das Gegentheil, das umgekehrte statt haben muss. Vielfache Versuche bestätigten diese Annahme vollkommen. Wir heben aus der sehr verdienstvollen Arbeit gerade diesen Versuch hervor, weil er nicht allein die geistreiche Verwerthung eines bislang vielleicht noch nicht genug berücksichtigten Princips ist, sondern um überhaupt das Augenmerk der Experimentatoren darauf zu lenken: "Gleichsam von Jugend auf, bemerkt hierbei R. Maly, sind uns die Vorstellungen von der Stärke der Mineralsäuren und der Schwäche und Austreibbarkeit der organischen Säuren so agglomerirt, dass man ohne Weiteres und ohne vorliegende Versuche nicht an die Deplacirung einer Säure von den Eigenschaften der Salzsäure durch irgend eine organische Säure glauben mag." Im Uebrigen kommt

R. Maly doch zu dem Schluss, dass die Quelle der freien Salzsäure im Magensaft nicht in der Zerlegung von Chloriden durch Milchsäure zu suchen sei, sondern vielmehr in einem Dissociationsprocesse der Chloride ohne Einwirkung einer Säure. (Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 173, S. 227.).

C. E.

# Eine giftige Synantheree.

Obgleich einige Glieder aus der Familie der Synanthereen (Compositae) scharfe Eigenschaften besitzen, so war doch bis jetzt kaum eins bekannt, welches man als wirklich giftig hätte bezeichnen können. Nun ist aber jüngst in Nord-Amerika ein Vergiftungsfall vorgekommen, der bei Schweinen durch den Genuss der Blätter der Rudbeckia laciniata eingetreten. Die dort sehr verbreitete Gattung Rudbeckia besteht aus krautartigen Pflanzen, welche der Gattung Helianthus (Sonnenblume) sehr nahe stehen; ihr Fruchtboden ist jedoch kegelförmig, nicht flach wie bei letzterer. Mehrere Arten werden angebauet. R. laciniata trifft man nicht selten auf Rabatten an; sie ist unbehaart, verzweigt, erreicht eine Höhe von sechs bis acht Fuss, die untern Blätter sind gefiedert, die oberen drei- bis fünftheilig. Die Strahlenblüthen stehen senkrecht, in einfacher Reihe und sind gelb, die Scheibenblüthen röhrig, gelbgrün. Schweine, welche von den Blättern gefressen, sollen in eine Art Delirium verfallen, dem nach wenigen Stunden der Tod folgt. Sie suchen immer Wasser auf, und wenn sie es gefunden, so verweilen sie darin bis zum Tode. Oft tritt Brechen und Purgiren ein, was beides als günstige Symptome angesehen wird. Als wirksame Hülfsmittel gegen solche Vergiftung haben sich Milch und Speck bewährt, namentlich wenn ihre Anwendung bald geschieht.

In manchen Familien wird während des beginnenden Frühjahrs von den Blättern der Rudbeckia als "Grünzeug" Gebrauch gemacht, aber nur wenn diese sich noch im zartesten Zustande befinden, wahrscheinlich weil man die ausgewachseneren für schädlich hält. In der That sollen mit letztern auch schon bei Menschen Vergiftungen vorgekommen sein, jedoch ohne tödtlichen Ausgang. (Pharm. Journ. and Transact., Dechr. 1873, XLII. 518.). Witst.

# Vergiftung durch ein Cypripedium.

Bekanntlich sind bei Gärtnern, welche mit Rhus Toxicodendron in Berührung gekommen waren, schon wiederholt

Vergiftungs-Symptome beobachtet worden.

H. H. Babcock theilt nun folgenden Fall mit. Im Juni 1872 bemerkte er nach dem Einsammeln mehrerer Exemplare von Cypripedium spectabile, dass seine Hände mit der purpurrothen Secretion der Drüsenhaare, welche den Stengel und die Blätter jener Pflanze dicht bedecken, befleckt waren, und gleich darauf spürte er um die Augen einen eigenthümlichen Reiz. Am folgenden Tage hatte sein ganzes Gesicht das Ansehn, als wenn es dem giftigen Einflusse des Rhus ausgesetzt gewesen wäre. Er erinnerte sich nun. dass auch schon in den vergangenen vier Jahren (1868 bis 71) jedesmal einen Tag nach dem Einsammeln von Cypripedium spectabile oder C. pubescens ähnliche Wirkungen eingetreten waren. 1873 und 1874 sammelte ich von diesen beiden Pflanzen noch mehr ein wie früher; in Erwägung aber, dass die früher beobachteten Erscheinungen vielleicht nicht von ihnen, sondern von zufälliger Berührung mit dem Giftsumach hergerührt hatten, vermied er diessmal sorgfältig den letztern. Das Resultat stimmte indessen mit den früheren überein, folglich üben die beiden genannten Orchideen-Arten eine ähnliche giftige Wirkung auf den sie Berührenden aus, wie der Giftsumach.

Der Verfasser wirft nun die Frage auf: Ob derartige Wirkungen, wie sie früher als vom Rhus beobachtet angegeben sind, nicht vielmehr auf Rechnung jener Cypripedium-Arten zu setzen wären? Diese Frage mag für Nordamerika einige Berechtigung haben, nicht aber für Europa oder speciell Deutschland, wo jene Arten nicht wild und wohl kaum in einem botanischen Garten anzutreffen sind.. (*Pharmacist 1875. No. 1, p. 1.*).

# Dr. Sage's Catarrh-Remedy.

Dieses unter den Auspicien eines gewissen R. V. Pierce, M. D. zu Buffalo im nordamerikanischen Staate New York in Umlauf gesetzte Mittel, welches in circa 1 Loth enthaltenden Gläsern und von einer 16 enggedruckte Octavseiten starken Broschüre begleitet, zu ½ Dollar (¾ Thaler) verkauft wird, ist ein graugrünlichblaues grobkrystallinisches Pulver, riecht stark nach Kampher, schmeckt stark kampherartig und salzig.

Aus der Broschüre, welche sich über die Entstehung des Katarrhs, aber auch noch über verschiedene andere Krankheiten verbreitet, ferner Verhaltungsmaassregeln giebt, Zeugnisse über den Erfolg aufzählt, u. s. w., will ich nur die (mit Abbildung begleitete) Gebrauchsanweisung hervorheben. Man soll nemlich den ganzen Inhalt des Glases in eine Flasche thun, mit einer Pinte (16 Unzen) Wasser versetzen, tüchtig schütteln und dann die Flasche einige Stunden der Ruhe überlassen. Zwei von den Bestandtheilen des Mittels würden, heisst es, dadurch nicht ganz gelöst, aber doch so weit extrahirt, dass ihre Wirksamkeit sich dem Wasser mittheile. Man stellt nun die Flasche so, dass sie sich über dem Kopfe des Patienten befindet, senkt den kurzen Schenkel eines gläsernen Hebers, dessen weit längerer Schenkel in eine feine Spitze ausgezogen und wieder aufwärts gebogen ist, in die Flüssigkeit, setzt den Heber in Thätigkeit und hält den Kopf so, dass die der ausgezogenen Spitze entspringende Flüssigkeit direct in ein Nasenloch hinaufsteigt, aus welchem sie wieder in eine untergestellte Schüssel herabfällt. Wie man sieht, handelt es sich bei dieser "Kur" besonders darum, durch Reizen der Nasenschleimhaut die Secretions-Thätigkeit derselben zu befördern.

Wasser löste von dem Pulver den grössten Theil auf; die Lösung war gelblich gefärbt, wurde durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht verändert, trübte sich aber durch kohlensaures Ammoniak, und nach Beseitigung dieses Niederschlags (Kalk) auch noch durch phosphorsaures Natron (Magnesia). Chlorbaryum zeigte darin Schwefelsäure, und salpetersaures Silberoxyd Chlor an. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich krystallinische Krusten von Kochsalz aus. Die gelbliche Farbe der Lösung rührte von einer Spur

Kaliumeisencyanid her.

Der in Wasser unlösliche Theil des Pulvers erschien nach dem Trocknen dunkelblau mit starkem Stich ins Grüne; das Papier, auf welchem er gesammelt worden war, hatte eine gelbliche Farbe angenommen, welche sich durch Waschen mit Wasser nicht wieder beseitigen liess, und durch Betupfen mit Eisenvitriollösung einen bläulichen Stich annahm, mithin, wie die Farbe der wässerigen Lösung, von einer Spur Kaliumeisencyanid herrührte. Der grünlichblaue Körper selbst verhielt sich wie Cyaneisen, war mithin diejenige Art von Berlinerblau, welche durch Fällen von Eisenoxydullösungen mit Kaliumeisencyanid erhalten wird und auch den Namen Turnbull's Blau führt.

Die quantitative Zusammensetzung des Pulvers ergab sich, den Kampher aus dem Verluste bestimmt, wie folgt:

> 84 Theile unreines Kochsalz, 10 " Kampher, 6 " Berlinerblau.

Wenn das Geschäft schwunghaft geht, so muss es den etc. Pierce bald zum reichen Manne machen, denn was er für  $^2/_3$  Thaler verkauft, kostet ihm selbst kaum den zehnten Theil.

G. C. Wittstein.

# Ein Strychnin-Esser.

Es handelt sich hier um einen in Californien lebenden, jetzt 52 Jahre alten Mann, welcher dem Trunke sehr ergeben ist und schon seit 1856 von Zeit zu Zeit Strychnin, bis zu 20 Gran (!), einnimmt, um sich wieder nüchtern zu machen.

Dr. H. C. Morey, welcher über diesen merkwürdigen Fall aus Autopsie berichtet, hat durch eigens angestellte Versuche bestätigt gefunden, dass Strychin und Nux vomica die berauschende Wirkung des Weingeists vernichten. (Americ. Journ. of Pharm. 1875, No. 6, p. 285.).

## Terpenthin als desinficirendes Mittel.

In der Stadt Wilmington in Nord-Carolina wird das Harz von Pinus palustris im grossartigsten Maassstabe auf Terpenthinöl, Pech, Theer etc. verarbeitet. Die Stadt liegt in einer sumpfigen, ungesunden Gegend und die Bewohner sind demnach dem fatalen Sumpffieber ausgesetzt, vor dem sie aber eben durch jene Terpenthinöl- und Harz-Dämpfe geschützt zu werden scheinen, denn dasselbe brach los, als während des Bürgerkriegs die Fabriken aufhörten zu arbeiten und wurde hernach mit Erfolg bekämpft, als man Tag und Nacht in den Strassen Harz und Pech verbrennen liess. In demselben Kriege zeigte sich auch das Tragen wollener, mit Terpenthinöl befeuchteter Leibbinden sehr nützlich, um die Fieberparoxysmen zu coupiren, zu deren Bekämpfung es an Chinin gebrach. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Nr. 238. Jan. 1875. p. 568.).

#### Chloroform

in minimalem Zusatz soll nach Barnes u. A. ein vortreffliches Präservativ für vegetabilische Aufgüsse, so wie für Gummiund Traganthschleim sein. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 232. Decbr. 1874. p. 441.). Wp.

## Die Zusammensetzung der Gemüse.

Eine Anzahl der am meisten zur Verwendung kommenden Gemüse ist von Dahlen untersucht, und erhielt derselbe folgende Resultate:

In der	Troc	kensu	bstanz:	

	Wasser Proc.	Proteïn Proc.	Fett Proc.	Zucker Proc.	Stärke und stickstoff- freie Subst. Proc.	Roh- fasern Proc.
Spargel	92,0	28,5	3,9	5,9	35,2	19,3
Blumenkoh 1	90,8	30,8	2,3	13,2	35,7	10,2
Butterkohl	87,0	23,1	4,1	11,3	43,9	9,2
Grünkohl	80,7	14,9	4,0	6,1	58,3	9,4
Rosenkohl	85,0	36,9	3,6	Spur	40,8	9,9
Savoyenkohl	86,5	26,0	5,4	10,0	38,7	10,2
Rothkraut	90,1	18,4	1,9	17,5	41,5	12,9
Spitzkohl	92,9	24,9	3,4	18,8	30,2	14,2
Weisskraut I.	92,5	16,0	1,7	26,7	34,1	14,0
" II.	90,8	16,7	1,5	19,9	40,9	13,8

Es ist bemerkenswerth, dass der Geschmack ziemlich die Scala des Proteingehaltes einhält, während der Fasergehalt, der sonst maassgebend sein dürfte, in den gewählten Fällen ziemlich gleich ist, wenigstens wenn man die Entfernung der äusseren Schichten bei den Spargeln nach unserer Zubereitungsweise in Anschlag bringt. — (Landwirthsch. Jahrbuch. Bd. III. S. 3; Naturforscher 1874. S. 428; Dingl. P.-J. Bd. CCXIV. S. 422.).

# Fleischconservirung durch künstliche Kälte.

Es ist bekannt genug, dass bei den Eismaschinen das seither benutzte flüssige Ammoniak mehr und mehr durch die Anwendung des Methyläthers verdrängt wird, welcher vor

Ersterem die Transportfähigkeit in flüssigem Zustande, d.h. in Schwefelsäure oder Oel gelöst, voraus hat, dabei Cautschuk nur sehr langsam angreift und nur eine mässige Spannkraft im Dampfzustande besitzt. Bei - 300 ist diese gleich dem Atmosphärendruck, beträgt bei - 5° zwei, bei + 5° drei, bei + 30° sechs und bei + 50° acht Atmosphären. Dass der also bei Temperaturen über — 30° gasförmige Methyläther aus einer Mischung von Schwefelsäure und Holzgeist entwickelt wird, darf gleichfalls als bekannt vorausgesetzt werden. Will man niedere Temperaturen erzeugen, so lässt man von dem mittelst einer Druckpumpe condensirten flüssigen Methyläther in das Röhrensystem des Refrigerators treten, welchem durch die rasche Verdampfung hinlänglich viel Wärme entzogen wird, um die Temperatur einer umgebenden Chlorcalciumlösung auf — 15° zu erniedrigen. Während man bisher genöthigt war, die kalt zu haltenden und zu machenden Substanzen in unmittelbare Nähe der Gefässe zu bringen, welche die erkältete Chlorcalciumlösung enthalten, so hat Tellier durch Combination dieses Apparates mit einem Pumpwerk es nun ermöglicht, die im Refrigerator erzeugte Kälte nach einem entfernt liegenden Raum, dem Kaltraum zu leiten, indem er fortwährend die Luft dieses Kaltraums nach dem Refrigerator treibt und von dort auf 00 oder noch darunter abgekühlt wieder zurückströmen lässt. Dabei setzt die Luft ihren Wassergehalt auf den kalten Metallplatten des Refrigerators als Reif und mit diesem auch den grössten Theil der in ihr schwebenden organischen Keime ab. Neben der leicht auf 0° zu erhaltenden Temperatur des Kaltraums ist es den beiden letzteren Umständen zu danken, dass frisches Fleisch, welches man in dem Kaltraum aufhängt. viele Monate lang nicht verdirbt, seinen Wohlgeschmack unverändert beibehält und nur oberflächlich etwas austrocknet, ja dass sogar schon eingetretene Fäulniss nicht mehr weiter schreitet, sondern stille steht. Die Fleischstücke dürfen selbst eine beliebige Dicke haben, denn auch in den inneren Parthien ganzer Ochsenviertel tritt keine Verwesung ein, obgleich hier die Temperatur erst nach mehrtägigem Verbleiben im Kaltraum auf 00 sinkt. (Annales de Chimie et de Physique. V. Serie. Tome III. p. 502.). Dr. G. V.

# Fermente in den Bienen, im Bienenbrot und im Pollen und über einige Bestandtheile des Honigs.

E. Erlenmeyer und A. v. Planta haben gemeinschaftlich Versuche angestellt um die Frage, ob die Bienen Honig und Wachs als fertige Producte in den Pflanzen vorfinden und nur eintragen, oder, ob sie dieselben ganz oder zum Theil durch Umwandlung anderer Körper erzeugen, zu beantworten.

Da es zu schwierig ist, die Speicheldrüsen der Bienen einzeln heraus zu präpariren, zerlegten die Verf. eine Anzahl Arbeitsbienen in Kopf, Thorax und Hinterleib, zerquetschten diese Theile und bereiteten einen Glycerinauszug, womit sie dann operirten. Alle drei Auszüge verwandelten Rohrzucker in Invertzucker, Stärkekleister in Dextrin und Zucker. Auch mit Blutfibrin wurden Versuche angestellt und gefunden, dass hier der Auszug vom Hinterleib die hauptsächlichste Wirkung darauf äusserte. Ein Auszug aus Bienenbrot gab dieselben Resultate. Auch ein wässriger Auszug von Kiefernpollen invertirt den Rohrzucker lebhaft und führt Stärke ebenfalls in Dextrin und Zucker über.

Gleichzeitig wurde der Wassergehalt von sechs Honigsorten festgestellt und schwankte derselbe zwischen 17,5 und 19,5 %. Nur bei einem Senegalhonig fanden sich 25,6 %. Wasser. Der Phosphorsäuregehalt, als Anhydrit auf Trockensubstanz berechnet, schwankte zwischen 0,0123 und 0,833 %. Der Stickstoffgehalt der untersuchten 6 Honigsorten betrug 0,0781 bis 0,33 %.

Auch Nectar von Fritillaria imperialis wurde untersucht, und darin kein Eiweiss, wohl aber reichlich Stickstoff und Phosphorsäure gefunden. Wachsblättehen enthielten 0,5977%, ganz reine weisse Wachswaben 0,95% Stickstoff. (Neues Repertor. f. Pharm. v. Buchner. Bd. XXIII. p. 610.).

C. Sch.

### Verfälschung von Bienenwachs.

Miller hat ein ihm verdächtig vorkommendes gelbes Bienenwachs, dessen Schmelzpunkt bei 146° anstatt bei 156° F., also nahe dem Schmelzpunkt des Paraffins lag, auf letzteres in der Art untersucht, dass er eine Probe des fraglichen Wachses mit ihrem fünffachen Gewicht englischer Schwefelsäure 20 Minuten lang auf 350° F, erhitzte, das fünffache Volumen Wasser zusetzte und der Ruhe überliess.

Nach dem Erkalten hatte sich eine Scheibe von Paraffin abgeschieden, welche durch mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser gereinigt ein Gewicht besass, das  $80^{\circ}/_{0}$  von dem des verwendeten Wachses betrug. Das Wachs selbst war bei erwähnter Behandlung verkohlt worden. (The Pharmacist, Jan. 1875. from the Americ. Journ. Pharm.). Dr. G. V.

# Nachtheilige Wirkung des Zinnobers.

Zahnärzte verwenden häufig zu künstlichen Kinnladen und Gaumen ein mit Zinnober roth gefärbtes Kautschuk oder Gutta Percha. Woodmann hat nachgewiesen, dass bei der Temperatur des Mundes durch den Speichel von diesem Zinnober eine merkliche Menge aufgelöst wird, die bei Personen, welche von jenem Gebrauch machen, Symptome der Quecksilbervergiftung hervorbringt. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 234. Decbr. 1874. p. 485.).

#### Emulsio carnis

ein diätetisches Präparat, zu welchem Kemble folgende Vorschrift giebt:

Rohes, mageres Rindfleisch	ζvj.
Süsse geschälte Mandeln	ξj.
Bittere "	3vj.
Zucker	3vj.
Glycerin	Žjj.
Wasser q. s. zur Emulsion von	ŽXIV.

Man zerreibt das Fleisch mit den Mandeln und dem Zucker in einem Porzellanmörser zur feinen Pulpa, fügt dann allmählig Wasser hinzu und seiht durch ein Sieb oder grobes Tuch. Der Rückstand auf dem Colatorium wird in den Mörser zurückgegeben und nochmals mit dem Reste des Wassers verrieben, dann colirt man wieder durch ein feineres Tuch, fügt das Glycerin hinzu und bewahrt die 14 Unzen betragende Emulsion in einer wohl zu verkorkenden Flasche auf. Die Dosis ist eine Unze. (Phe Pharmac. Journ. and Transactions. Third. Ser. No. 226. Octor. 1874. p. 322.).

# Der englische Grosshandel mit Hausenblase.

Ueber Abstammung und Bezugsquellen der gegenwärtig im englischen Handel vorkommenden Sorten von Hausenblase hat P. Simmonds eine interessante Zusammenstellung veröffentlicht, welcher die nachstehenden Notizen entnommen sind.

Der Gesammtimport von Hausenblase nach England hat sich bedeutend vermehrt und in der Bedeutung der Bezugsquellen hat in sofern eine Verschiebung stattgefunden, als man jetzt im Bezuge dieser Waare weniger abhängig von Russland ist, da Indien und Japan den grössten Theil des englischen Bedarfs zu decken vermögen. Während im Jahr 1853 von 2282 importirten Centnern 1056 aus Japan kamen und im Jahr 1858 von 2026 Centn. Russland 1184 lieferte, so betrug 1871 die Einfuhr aus Russland nur noch ein Viertheil des Gesammtimports. Vom Jahr 1867—71 hob sich die Gesammteinfuhr von 2732 auf 4266 Centn., der durch diese steigenden Quantitäten repräsentirte Werth sank jedoch von 79,746 auf 72,189 £. zurück, die Waare wurde also erheblich billiger, jedenfalls durch das Eintreten der indischen Concurrenz.

Die aus Russland kommende, von verschiedenen Acipenser- und Silurusarten gewonnene Hausenblase ist auch heute noch die theuerste und geschätzteste Sorte, doch finden nach der Species des Mutterthieres bedeutende Preisunterschiede statt. Für den 36 Pfd. schweren Ballen werden in Russland bezahlt, wenn er vom Stör (Acipenser Sturio) kommt, 120 Rubel, vom Sterlett (A. Ruthenus) 100 Rnbel, vom Scherg (A. stellatus) dagegen nur 80 Rubel. Der Import russischer Hausenblase sank von 1050 Centner im Werth von 47000 £ im Jahr 1867 auf 744 Centner im Werth von 27000 £ im Jahr 1871. Es befindet sich unter dieser aus Russland bezogenen Hausenblase auch solche, welche vom Karpfen (Cyprinus Carpio) und vom Wels (Silurus Glanis) abstammt. Selbst aus den Schuppen des ersteren bereitet man in Astrachan eine Art von Fischleim.

Was unter dem Namen "Vesica" in den Handel kommt, ist die auf besondere Weise präparirte corda dorsalis grösserer Störe. Der Werth der russischen Gesammtproduction solcher Vesica, welche hauptsächlich kulinarischen Zwecken dient, beläuft sich auf 20,000 £.

Aus der brasilianischen Provinz Para wurde im Jahr 1871 die beträchtliche Menge von 883 Centnern einer beliebten Hausenblase eingeführt, welche dort von einem im Amazonenstrom vorkommenden Fische aus der Gattung der Welse (Siluroidei) gewonnen wird.

Die sogenannte westindische Hausenblase kommt ausschliesslich von englisch und französisch Guiana. Die beiläufig hundert Centner, welche im mehrgenannten Jahre das erstere ausführte, waren von Silurus Parkerii gewonnen, während das letztere nur 60 Centner einer Sorte lieferte, die von Silurus felis stammt und hauptsächlich zur Klärung des Bieres verwendet wird.

Newfoundland, Island, Canada exportiren erhebliche, im Steigen begriffene Quantitäten einer Hausenblase, welche an der Oberfläche der aus den einzelnen Bändern zusammengewickelten Rollen in Folge einer noch etwas mangelhaften Zubereitung oft noch mit etwas aufgequollener gelatinöser Substanz bedeckt ist. Gadus Morrhua L., Merluccius communis C. und Phycis americanus C. geben dazu ihre Schwimmblase, neuerdings sogar auch die äussere Haut ihres Nahrungscanales her.

Die grösste Bedeutung für den englischen Handel hat jedoch die ostindische Hausenblase gewonnen, besonders seit die dortigen Fischer sich zu einer sorgfältigeren Behandlung bequemten. Früher wurden von ihnen die Schwimmblasen der betreffenden Fische mit dem sie noch umgebenden Aderhautnetz einfach an der Luft getrocknet und, wenn sie hart geworden, an die Chinesen verkauft. Jetzt werden sie alsbald nach dem Oeffnen des Fisches säuberlich von dem Gefässgewebe befreit, mit kaltem Wasser rein gespült und an der Sonne getrocknet. Im Jahr 1871 kamen aus den verschiedenen ostindischen Exporthäfen 2228 Centner Hausenblase nach England. Sie soll von einer grösseren Anzahl See- und Gangesfischen stammen, hauptsächlich von Polynemus Sele, P. tetradactylus, P. plebejus, Silurus raita und Corvinus niger.

In China erfährt der Fischleim eine ausgedehnte medicinische, technische und culinarische Verwendung<sup>1</sup>, doch ist die Form, in welcher er dort hergestellt wird, weniger der Art, wie man sie auf dem europäischen Markte verlangt. Neben den Schwimmblasen von Sciaena lucida, Otolithus maculatus und Muraena pekrinensis werden auch die Flossen der Haifische dort zur Gewinnung von Fischleim verwendet und zu diesem Zwecke in grossen Massen aus Ostindien und Cochinchina herbeigeführt, mitunter auch schon das fertige Product von da bezogen.

Wie man sieht, ist die Zeit dahin, wo man die Hausenblase ausschliesslich als die Schwimmblase weniger Acinenscrarten bezeichnen durfte und die allgemeine Tendenz ist darauf gerichtet, immer mehr Länder und weitere Fischarten in den Kreis der Ichthyocollalieferanten hineinzuziehen. (The Chem. and Drugg. 1874. Febr. p. 46.). Dr. G, V.

# Mittel gegen Rhevma.

Nach einer Mittheilung des Herrn Apotheker Scholz in Branitz soll in Wien als Hausmittel gegen Rhevma ein aus Ungarn bezogener Thee vielfach Anwendung finden und zwar wird ein warmer Aufguss desselben tassenweis vor Schlafengehen getrunken. Eine ihm zugeschickte Probe erkannte Herr Scholz als Eryngium campestre und zwar ohne Wurzel. Es wäre interessant zu erfahren: Ob Eryngium campestre irgend einen wirksamen Stoff enthalte, welcher ihm den Ruf als Heilmittel neben der Wirkung warmgenossener Flüssigkeit verleiht.

#### Weber ein Geheimmittel.

Die sogenannte "weisse Lebensessenz des Apotheker Schrader in Wunderkingen," welche von diesem in marktschreierischen Annoncen empfohlen wird, bereitet Herr Apotheker Stängler in Saulgau nach folgender Vorschrift:

> R. Ol. melissae gtt. 100. Ol. menth. pip. gtt. 50. Spir. vini gtt. 500. Arac. gtt. 6000. Pepsinessenz gtt. 1000. Vin. alb. opt. gtt. 1000.

M. filtr.

Das filtrirte Gemisch wird in 60 Gläser vertheilt. Die so bereitete Flüssigkeit soll der Schrader'schen vollkommen gleich sein.

# Amorphen Phosphor

empfiehlt Postans als vom pharmaceutischen Standpunkte dem gewöhnlichen Phosphor vorzuziehen. Redwood giebt an, dass sich eine Emulsion von Ol. phosphorat., Eigelb, Syrup und Chloroformwasser unter Zusatz von ein wenig Liq. Kali Monate hindurch gut hält. Die Phosphorpillenmasse der brit. Pharmac., dargestellt durch Schmelzen unter heissem Wasser von 12,18 Centigr. Phosphor mit 7,308 g. Tolubalsam und Zumischen von 3,654 g. gelbem Wachs, bleibt unter Wasser aufbewahrt gut und giebt mit etwas Seifenpulver Pillen, die sich im Magen leicht lösen. Martindale zieht seine Phosphorpillenmasse vor; sie besteht aus in Cacaobutter gelöstem Phosphor, lässt sich leicht ausrollen und die mit einem Ueberzug versehenen Pillen halten sich unverändert. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVI, 4. Ser. Vol. IV. 1874. S. 586.).

# Phosphortinetur.

Robert Cowdrey hat sich mit Bereitung und Gehaltsbestimmung der alkoholischen Phosphorlösung näher beschäftigt. Die gelösten Phosphormengen bestimmte er durch Behandeln der Phosphortinctur mit Bromwasser, wobei aller Phosphor in Phosphorsäure übergeführt und als solche nach der Neutralisation mit Ammoniak mit Hülfe von Urannitrat nach der von Fresenius angegebenen Methode maassanalytisch bestimmt wurde.

Nach seiner Angabe löst bei gewöhnlicher Temperatur Alkohol von 0,822 sp. Gew. 0,25 Procent, solcher von 0,835 sp. Gew. aber nur 0,18 Procent, Glycerin von 1,26 sp. Gew. endlich 0,17 Procent Phosphor auf. In der alkoholischen Lösung oxydirt sich der Phosphor, wenn die Luft zutreten kann. Diese Oxydation wird durch den Einfluss des Lichts noch beschleunigt, wesshalb man die Phosphortinctur im Dunkeln aufzubewahren hat. Lässt man ein Stück Phosphor in der Tinctur liegen, so wird diese stets ein Maximum von Phosphor gelöst halten, dagegen ist eine allmählige Zunahme der Phosphorsäure zu constatiren, wenn Berührung mit der Luft stattfindet. Die Lösung wird durch wässerige Flüssigkeiten gefällt, lässt sich aber mit Glycerin in jedem Verhältniss mischen und lässt sich am einfachsten bereiten, indem man ein vollkommen durchscheinendes Stück Phosphor einige Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur in einer Flasche mit Alkohol in Berührung lässt. (The Pharmacist, Chicago. April 1875. pag. 97.). Dr. G. V.

# Formen für die innerliche Anwendung des Phosphors.

Redwood empfiehlt eine Emulsion aus

Ol. phosphorat. 3j. Vitell. ovi 3ji.

Syr. bals. Tolut. 3vj. Liq. kali carb. 3j. Aq. chloroform. ad 3vj.

Die Emulsion wird auf gewöhnliche Weise bereitet, die Auflösung des kohlensauren Kalis erst hinzugefügt, wenn sie fertig ist.

Auch in Pillen lässt sich der Phosphor geben. Man bereitet die Pillenmasse durch Zusammenreiben des Phosphors mit Tolubalsam unter heissem Wasser, schliesslich etwas Wachs hinzufügend. Um die Odydation des Phosphors an der Luft zu verhüten, bewahrt man die Masse oder die fertigen Pillen unter Wasser auf. — Man kann auch Phosphor in Talg oder Cacaobutter auflösen, durch Zusatz von etwas phosphorsaurem Kalk erhält man eine sehr gut formbare Masse, (The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 228. Novbr. 1874. p. 374.).

## Raffinirter Campher

wird in den Vereinigten Staaten so dargestellt, dass man den rohen Campher mit ungelöschtem Kalk in gusseiserne Gefässe bringt, die als Retorten dienen und mit einer Kappe von Eisenblech bedeckt werden, die mit der Retorte durch ein Loch in Verbindung steht. Eine Reihe solcher Gefässe wird in ein grosses Sandbad gestellt und nach dem Schmelzen des Camphers bei gleichmässiger Temperatur erhalten. Der Kalk absorbirt das Wasser, das andernfalls die Verdichtung des reinen Camphers hindern würde. Dies geschieht, indem die Campherdämpfe durch das immer offen zu haltende Loch der Kappe in andere Gefässe passiren. (Philadelphia Drug Exchange, Circular No. 20. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. p. 85.). R.

### Ueber Scammonium

sagt Thomas Greenish, dass es schon von den Landleuten, ehe es zu Markte gebracht wird, Verfälschungen erfährt mit Stärke, Holzasche, Erde, Gummi arabicum oder Traganth, gestossene Scammoniumwurzel u. s. w. Die Stärkekörnchen der Scammoniumwurzel sind aus zwei, drei, bisweilen auch aus

mehreren Körnchen zusammengesetzt. Die einzelnen ähneln in der Form der Tacca-Stärke, Reibkeulenförmig mit dihedraler Basis, das Hilum ähnelt dem der Irisstärke. Im polarisirten Lichte ist das schwarze Kreuz deutlich zu erkennen; bisweilen trifft man auf linsenförmige Körnchen, aber das Hilum und seine Umgrenzung unterscheiden diese Stärke von der Weizenstärke, mit der sie übrigens viele Aehnlichkeit hat. Die Grösse der Scammoniumstärke ist sehr verschieden.

Ganzes Scammonium, virgin scammony, war stets frei von Stärke, dagegen gepulvertes enthielt mehr oder weniger Scammoniumwurzelstärke oder Weizenstärke. Einige Proben enthielten Theile des Wurzelgewebes mit den Stärkekörnchen darin. In letzterem Falle kann man annehmen, dass eine geringere Sorte Scammonium zugesetzt ist.

Man nimmt gewöhnlich an, dass die Weizenstärke zugesetzt werde, um das Kleben des halbfesten Gummiharzes an die Hand zu verhindern. Man sollte es dann besonders in dem Pulver finden, das die Scammoniumstärke bedeckt; das ist aber nicht der Fall, sondern dies Pulver besteht aus Partikelchen von dem Reiben der Scammoniumstärke an einander und ist von derselben Qualität wie die Stärke.

Es ist eine interessante Frage, ob das Gummiharz einen grösseren Werth hat als das aus der trockenen Wurzel erhaltene Harz. Ist dies nicht der Fall, so könnte man sich von den Griechen, Türken und der Levante emancipiren. (American Journal of Pharmacy. Vol. XL VII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 28 seq.).

### Drachenblut.

Guichard glaubt, die rothen Dämpfe, welche beim Verbrennen des Drachenblutes sich entwickeln und die weisse Asche, welche zurück bleibt, als Erkennungsmittel von gutem Drachenblut aufstellen zu können, da ausser der China kein Naturstoff ähnliche Dämpfe entwickelt. (Répert. de Pharmacie. Tome III. Mai 75. p. 177.).

Bl.

# Lichen islandicus, Lichenin und die durch Jod blauwerdende Substanz der Flechte.

Das sog. isländische Moos wurde um 1673 in die dänischen Apotheken eingeführt. Hiaerne empfahl es 1683 gegen

Lungenleiden. Seine Einführung in Deutschland erfolgte erst etwa hundert Jahre später, und zwar durch Linné's Einfluss.

Die Gallerte, welche man daraus durch Kochen mit Wasser bekommt, enthält nach Ph. Berg von 10 g. Moos 2 g. Lichenin und 1,15 g. einer vom Lichenin schwer zu trennenden Materie, welche durch Jod blau wird, während das reine Lichenin davon nur eine gelbe Farbe annimmt. Die Befreiung des Lichenins von jener Materie gelingt am besten, wenn man zu dem weit eingeengten und noch warmen Absude ein gleiches Volum Weingeist von 85 % setzt. Dadurch setzt sich die durch Jod blau werdende Materie in Flocken ab, welche sich nach und nach zu einer klebrigen Masse vereinigen. Man wäscht dieselbe mit Weingeist so lange, bis alles Bittere daraus entfernt ist und trocknet sie dann. Sie stellt nun eine leichte, zerreibliche, in kaltem Wasser klar und mit gelber Farbe lösliche Substanz dar. Will man sie von Mineralstoffen noch mehr befreien, so schlägt man ihre concentrirte wässrige Lösung abermals mit Weingeist nieder.

Das gereinigte Lichenin hinterlässt nur 0,35 bis 0,52 Procent Asche, während das noch mit der blau werdenden Substanz behaftete 0,90 bis 1,02 Proc. Asche giebt. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, sondern quillt darin nur auf, dagegen löst es sich leicht in kochendem, gar nicht in Weingeist und Aether. — Andererseits wird die blau werdende Substanz vom Wasser theilweise aufgenommen, der nicht gelöste Antheil färbt sich aber durch Jod ebenfalls blau. Auch

hier sind Weingeist und Aether ohne Wirkung.\*)

Zur Herstellung einer festen Gallerte bedarf man auf 30 g. Wasser wenigstens 0,50 g. Lichenin; nimmt man 0,40 g., so bekommt man nur einen Schleim. Entgegen der Angabe von Berzelius, verliert das Lichenin durch langes Kochen die Fähigkeit, Gallerte zu bilden, nicht; auch entsteht dabei kein Zucker.

Die Lösung der durch Jod blau werdenden Substanz verliert bei langem Stehen an der Luft diese Eigenschaft nicht, auch findet dabei keine Zuckerbildung statt. Lässt man aber bei diesem Stehen zugleich gelinde Wärme mit einwirken, so bräunt sich die Flüssigkeit, und Weingeist entzieht ihr dann eine auf Zucker reagirende Substanz.

<sup>\*)</sup> Wenn also das Lichenin und die blau werdende Substanz in Weingeist unlöslich sind, so müssen sie beim Vermischen des Moosdecocts nothwendig beide niederfallen; die obige Darstellungsweise kann mithin unmöglich eine Trennung der beiden Substanzen erzielen.

Diastase, Speichel oder Pankreassaft führen weder das Lichenin noch die durch Jod blau werdende Substanz in Zucker über; dagegen äussern eine solche Wirkung Schwefelsäure und noch besser Salzsäure, wenn man dieselben zuvor mit ihrer 25 fachen Menge Wasser verdünnt hat.

Krystallisirbare Essigsäure bewirkt nur eine Aufquellung des Lichenins, ohne es aufzulösen. Ebenso verhält sich die durch Jod blau werdende Substanz.

Ammoniak wirkt etwas lösend auf die letztere, nicht aber auf das Lichenin.

Das Lichenin löst sich rasch in dem Schweizer'schen Reagens (Kupferoxyd-Ammoniak) und in Chlorzink, die andere Substanz hingegen in beiden nicht.

Eisenchlorid fällt sie beide nicht und Borax verdickt sie nicht. (J. de Ph. et de Chrmie. Aout 1873. XVIII. 154.)
G. C. W.

# C. Bücherschau.

Guide pour l'analyse de l'eau etc. etc. par le Dr. E. Reichardt à Jena, traduit par Dr. E. Strohl à Nancy. Paris 1876.

Die Leser des Archivs erinnern sich noch des beifälligen Urtheils, welches wir an dieser Stelle über Professor Reichardt's Leitfaden für Wasseranalysen vor nicht langer Zeit ausgesprochen, und des günstigen Prognostikons, welches wir dieser äusserst practischen Schrift gestellt hatten. Diese Ansicht hätte nicht glänzender bestätigt werden können, als durch die rasche Uebertragung des Werkchens in eine fremde, speciell in die französische Sprache, in die Sprache einer Nation, welche die Chemie als ihre Nationalwissenschaft reelamirt, sich gegen wissenschaftliche Arbeiten Deutschen Ursprungs so ablehnend zu verhalten pflegt und allerdings selbst einen wahren Ueberfluss an strebsamen jungen und alten Chemikern besitzt. Wenn man sich trotzdem jenseits der Vogesen beeilt hat, von Dr. Reichardt's Arbeit eine französische Ausgabe zu veranstalten, welche in sehr hübscher Ausstattung und recht treuer, vielleicht da und dort zu ängstlich wortgetreuer Uebersetzung vor uns liegt, so überhebt uns diese einfache Thatsache jeden weiteren lobenden Wortes.

Heidelberg, im December 1875. Dr. G. Vulpius.

#### Journal de Pharmacie. Genève.

Es ist dieses der Titel einer vor uns liegenden Zeitschrift, welche seit dem 1. October in Genf erscheint und nach Angabe des beigefügten Prospectus bestimmt ist, einem in den pharmaceutischen Kreisen der französischen Schweiz empfundenen Bedürfniss nach einem in französischer Sprache geschriebenen und von jedem Vereine unabhängigen Fachblatt abzuhelfen. Technische und wissenschaftliche Seite der Pharmacie sollen darin gleichmässige Berücksichtigung finden und auch insbesondere den französischen und belgischen Arbeiten Aufmerksamkeit geschenkt werden. Unter den deutschen pharmaceutischen Blättern hat die "Centralhalle" die meiste Aehnlichkeit mit der neuen Publication. Die Redaction des monatlich zweimal erscheinenden Blattes wird von H. Klunge in Aubonne, einem Deutschen, geführt, und kostet dasselbe pro Jahr 6 Franken. Die uns vorliegenden Nummern enthalten Aufsätze über: Eine neue Reaction des Kreosot, Antagonismus zwischen Strychnin und Monobromeamphor, Erhaltung der Blutegel durch Salicylsäure, Reactionen des Morphins und anderer Opiumalkaloïde, Bacterien, Bereitung und Wirkung des Monobromeamphors.

Heidelberg, im December 1875.

Dr. G. Vulpius.

Taschenbuch der Geheimmittellehre. Eine kritische Uebersicht aller bis jetzt untersuchten Geheimmittel, zunächst für Aerzte und Apotheker, dann zur Belehrung und Warnung für Jedermann herausgegeben von Dr. G. C. Wittstein. Vierte sehr stark vermehrte Auflage. Nördlingen 1876. Verlag der C. H. Beck'schen Buchhandlung.

Die wichtigsten der bis jetzt bekannten Geheimmittel und Specialitäten mit Angabe ihrer Zusammensetzung und ihres Werthes. Zusammengestellt von Eduard Hahn, Apotheker. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Berlin 1876. Verlag von Julius Springer.

Dass beide Bücher einem practischen Bedürfnisse entsprechen, beweisen die schnell auf einander folgenden Auflagen. Wenn Wittstein verspricht, alle bisher untersuchten Geheimmittel zu bringen, Hahn jedoch nur die wichtigsten aufführt, dabei aber dennoch eine grössere Auswahl, als jener hat, so ist das nur ein Beweis, dass dasselbe Thema noch lange nicht erschöpft ist, Geheimmittel und Specialitäten wie Pilze aus der Erde schiessen, und zu ununterbrochenen Nacharbeiten und Nachträgen Anlass geben. Diesem Umstande ist denn auch bisher von beiden Herren Verfassern Rechnung getragen und dasselbe wird auch wohl zukünftig

geschehen.

Bei der Durchsicht des Wittsteinschen Buches musste eine gewisse Inconsequenz in der Angabe der Werthe auffallen, denn, soll die Arzneitaxe eines Landes als Norm gelten, wie es z. B. bei Mittel gegen Krampf etc. pag. 157 (Sol. Kalii brom. 1:50 = 1 Mark) den Anschein hat, dann wundert man sich, weshalb Butterpulver aus der Adlerapotheko zu Emmerich (Natrum bicarbonicum  $\mathcal{U}.j = 80$  ) blos 20 d. kosten soll; ebenso unerklärlich erscheint es, wenn die Haarwuchssalbe vom Apotheker O. Selle — Zachau pag. 120 (bestehend aus Ungt. cereum, Extr. Chinae, Bals. peruvian, und Fruct. Catechu. 90 g. = 3,5 Mark) blos 1 Mark

werth sein soll. Dasselbe gilt von vielen anderen Dingen. (Voorhof Geest pag. 272, Potsdamer Balsam. pag. 217, beide Lösungen ätherischer Oele in Weingeist, von welchen 1 g. mit 1  $\delta$ . verkauft wird; Rindviehpulver pag. 230.  $\mathcal{U}_{\cdot}$  j = 80  $\delta$ . u. a. m.) — Killisch's Epilepsiemittel ist nicht mit Anilin, sondern mit Indigoblau gefärbt. Vermisst wurde die Vorschrift zum ächten Klepperbeinschen Magenpflaster. Neu ist die Notiz über Aqua tofana, die Seeschlange aller Giftlehren. Ob Seidlitzpulver zu den Geheimmitteln gezählt werden dürfen, möge dahin gestellt bleiben. Rosscastanienöl pag. 231 wird bei uns in verschiedenen grösseren Apotheken durch Deplaciren mit Benzin gewonnen. Dass in beiden Büchern meist dieselben Gegenstände aufgeführt werden, liegt in der Natur der Sache; es ist daher, zumal auch die Ausstattung gleich sauber bei beiden ist, keins vor dem anderen zu empfehlen.

Third annual report of the Board of health of the city of Boston. 1875 Boston: Rockwell and Churchill, city printers.

Jahresbericht des Gesundheitsrathes von Boston an die Stadtbehörde. Dieser Bericht giebt Auskunft über Epidemieen und Todesfälle, unter Beifügung sehr schön ausgeführter, graphischer Tabellen; er behandelt die gemachten Wahrnehmungen an Kirchhöfen, Wasserleitungen, Ventilationen, an Schulhäusern, Strassenbewässerung, Schlachthäusern, Abdeckereien, Abfuhrwesen, Miethhäusern (Casernenwohnungen), Fischhändlern, Quarantaineverhältnissen, und giebt Vorschläge zur Abänderung bestehender Missstände. Ferner erfährt man, dass Nahrungsmittel, Waaren und Arzneimittel etc. aufgekauft und chemisch untersucht würden; endlich würde auch das Wasser chemischen Prüfungen unterworfen. Einige grössere Abhandlungen: Ueber die Ventilation der Bostoner Schulhäuser, von Dr. T. W. Draper und Prof. Wm. Ripley Nichols, Cloakenwesen grosser Städte, von Dr. W. L. Richardson, und Specialberichte bilden den Schluss.

Die Verwerthung der Städtischen und Industrie-Abfallstoffe. Mit besonderer Rücksicht auf Desinfection, Städtereinigung, Leichenverbrennung und Friedhöfe. Von Dr. Ferdinand Fischer. Mit 25 Holzschnitten im Text. Leipzig, Verlagsbuchhandlung von Quandt & Haendel 1875. XII u. 192 S.

Brennende Tagesfragen sind es, welche in vorliegendem Werke vom sachkundigen Verfasser in anziehender Weise besprochen werden. In gedrängter Form werden zunächst durch Holzschnitte erläuterte Mittheilungen über Bacterien und Pilze gemacht, und darauf Gährung, Fäulniss, Verwesung, Infection und Desinfection besprochen. Nachdem die verschiedenen Mittel zur Vernichtung der Bacterien und zur Zerstörung der fäulnissfähigen Substanzen hinsichtlich ihrer Wirksamkeit beurtheilt sind, wird vorgeschrieben, wie man bei der Desinfection zu verfahren hat. Die Wirksamkeit der Mittel ist häufig durch tabellarische Uebersichten veranschaulicht; selbstverständlich sind die neuesten Untersuchungen berücksichtigt. Hinsichtlich des Leichenwesens spricht sich Verf. für Beerdigung aus. Die Mängel, welche den verschiedenen Vorschlägen zur Verwerthung

der Fäcalien anhaften, werden dargelegt, die Behauptung, dass durch die Petri'sche Erfindung die Canalisation der Städte überflüssig geworden sei, für mindestens lächerlich erklärt. — Bei den Industrieabfällen ist, je nach der Natur derselben, das Hauptgewicht entweder darauf gelegt, sie mit möglichst geringen Kosten unschädlich zu machen und zu beseitigen, oder dieselben möglichst vortheilhaft zu verwerthen. Auf die Angaben, in welcher Entfernung Steinkohlenrauch der Vegetation schädlich wird, mag besonders hingewiesen werden. Mit Enschiedenheit spricht sich Verf. für das Schweinmsystem, als das geeignetste für Städtereinigung, aus und hält dafür, dass es zweckmässig mit Berieselung verbunden werden könne.

Da meistens nur die Resultate von Untersuchungen angeführt sind, so geben zahlreiche Anmerkungen uns den Ort an, wo wir die Originalarbeiten finden. Ein reichhaltiges Register erleichtert den Gebrauch des Werkes.

Möge diese kurze Uebersicht die Aufmerksamkeit auf das zeitgemässe und interessante Werk lenken, welches nicht allein den Collegen, Chemikern und Verwaltungsbeamten, sondern auch allen Gebildeten, welche sieh über den Stand dieser wichtigen Fragen unterrichten wollen, sieh als ein ausserordentlich nützliches erweisen wird.

Bissendorf, November 1875.

R. Kemper, Dr.

Die rationellen Formeln der Chemie auf Grundlage der medicinischen Wärmetheorie entwickelt von Baron N. Dellingshausen. Erster Theil: Unorganische Verbindungen. Heidelberg bei C. Winter. 1876.

Der Verfasser dieses interessanten Buches führt uns mitten hinein in die physikalische Chemie der neuesten Zeit, an deren Fragen er von einem ganz neuen Gesichtspunkte aus herantritt. Keineswegs aber wird von ihm eine genaue Bekanntschaft mit allen jenen Theorien über das Wesen der Elemente und ihrer Verbindungen vorausgesetzt, welche sich schon so häufig wechselseitig verdrängt haben. In einer längeren und recht klar und belehrend geschriebenen Einleitung lässt er alle jene Hypothesen von Dalton's atomistischer Anschauungsweise bis herunter zur neuesten Structurtheorie eine historisch-kritische Revue passiren, an deren Ende er zu Schlüssen gelangt, von denen wir hier einige mit seinen eigenen Worten wiedergeben.

"Ueberblicken wir nochmals die Entwickelung der theoretischen Chemie, so finden wir, dass drei Fragen hauptsächlich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen haben, nämlich: die Frage nach der Ursache des Vereinigungsstrebens oder der Affinität der Körper, ferner nach der Ursache der constanten und multiplen Gewichtsverhältnisse, nach welchen die Körper sich miteinander verbinden und endlich die Frage nach der Art und Weise, wie die Bestandtheile in einer Verbindung enthalten sind. Keine dieser Fragen hat jedoch bis jetzt eine genügende Antwort erhalten."

"Worln liegt nun — fragt der Verfasser an späterer Stelle — die Ursache dieser Resultatlosigkeit der theoretischen Chemie? Während die der reinen Beobachtung entnommenen Lehren: der constanten und multiplen Gewichtsverhältnisse, der gegenseitigen Vertretung der Körper, der Classification der organischen Verbindungen nach Reihen, der verschiedenen chemischen Werthigkeit derjonigen Gewichtsmengen bei den Elemen-

ten, welche im Dampfzustande gleiches Volumen einnehmen, als bleibende Errungenschaften der Wissenschaft betrachtet werden können, haben dagegen die auf atomistischer Grundlage entstandenen Gesichtspunkte sich stets als vergänglich und unsicher erwiesen; weit entfernt davon, die ihr gestellten Aufgaben zu lösen, scheint die atomistische Theorie vielmehr, als der gemeinsame Ausgangspunkt der bisherigen chemischen Theorien, selbst die Ursache der Erfolglosigkeit derselben zu sein."

"Die atomistische Theorie gewährt also nicht die Mittel, um die Naturerscheinungen auf befriedigende Weise zu erklären; wie sie in der Physik die unbegründeten Hypothesen über die Molecularkräfte und über die Imponderabilien hervorgerufen hat, so hat sie bisher auch in der

Chemie die Naturforscher nur auf Irrwege verleitet."

Hiermit rechtfertigt der Verfasser seinen Versuch, die theoretische Chemie auf neuer Grundlage aufzubauen. Diese neue Grundlage ist für ihn die Annahme, welche vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie zulässig scheine, dass die qualitativen Verschiedenheiten der Körper durch ihre inneren Bewegungen begründet werden. Er proclamirt daher eine einheitliche, gleichartige und unveränderliche Materie, deren Elasticität qualitativ und intensiv verschiedene Schwingungen zulässt; auf ersteren soll die Verschiedenheit des Stoffs, auf letzteren die der Aggregatform beruhen. An Stelle der Atome würden verschiedene Wellenlängen treten, getrennt durch Knotenflächen.

Auf Grund dieser Erklärung, welche leider eben auch nur eine, wenn gleich geistreiche Hypothese ist, wird im weiteren Verfolg z. B, das Ammoniak definirt als ", ein Körper, der neben den Wärmevibrationen des Stickstoffs noch solche Wärmevibrationen enthält, deren Schwingungsdauer dreimal so gross ist, als die des Wasserstoffs im freien Zustande."

Sind diese Ideen bestimmt, umgestaltend auf unsere Fundamentalanschauungen zu wirken, oder in's Reich der Phantasien verwiesen zu werden? Wer möchte das heute schon entscheiden? Immerhin ist das 160 Seiten starke Buch eine interessante literarische Erscheinung und anregende wissenschaftliche Lectüre.

Heidelberg, den 13. December 1875.

Dr. G. Vulpius.

Vergleichende Untersuchungen der Säuren C<sup>3</sup>H<sup>6</sup>O<sup>3</sup> aus dem Trimethylenglycol und aus dem Aethylencyanhydrin von

Dr. A. Fr. Kaysser. München 1875.

Die interessante Arbeit, deren Gang und Resultate wir in diesem Schriftchen eingehend beschrieben finden, wurde auf Veranlassung des um die neuere organische Chemie so verdienten Professor Dr. Erlenmeyer in dessen Laboratorium der polytechnischen Schule in München ausgeführt. Der Gegenstand dieser Monographie ist im Titel selbst gegeben. Ein Ergebniss der unternommenen Arbeit ist unter Anderem der bestimmte Nachweis, dass die Säure C³ H6 G³ aus Aethyleneyanhydrin, die Aethylenmilchsäure, nicht isomer, sondern identisch ist mit der Säure des Trimethylenglycols, der Hydraerylsäure. Weitere Versuche in der angedeuteten Richtung behält sich der Verfasser vor.

Heidelberg, im December 1875.

Dr. G. Vulpius.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

5. Band, 3. Heft.

# A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Von A. Hilger.

Die Controle der Nahrungs- und Genussmittel in hiesiger Stadt, die unter meiner Leitung ausgeführt wird, giebt vielfache Veranlassung zu neuen Beobachtungen und Erfahrungen, deren Mittheilung ich an dieser Stelle für passend erachte, da in der pharmaceutischen Praxis derartige Untersuchungen vorkommen. Als Beiträge zur Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel hinsichtlich ihrer Reinheit etc. mögen daher nachstehende Mittheilungen betrachtet werden. —

## 1. Essig.

Die im Jahrgange 1875 dieser Zeitschrift (Juniheft) mitgetheilte Thatsache, dass der Zusatz freier Schwefelsäure zu den Essigsorten des Handels immer noch beobachtet wird, veranlasste mich, in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen. In meiner früheren Mittheilung empfahl ich die schonlängst bekannte Methode des Nachweises freier Schwefelsäure mittelst Rohrzucker als sehr brauchbar und ebenso zur quantitativen Bestimmung derselben einzig und allein die gewichtsanalytische Bestimmung. — Vorschläge zur Erkennung freier Mineralsäuren im Essig existiren ausserdem von Strohl\*)

13

<sup>\*)</sup> Journ. de Pharm. et d. Chim. t. 20. p. 172. Arch. d. Pharm. VIII. Bds. 3. Heft.

und Witz,\*) deren Werth in Nachstehendem einer Kritik, durch mannichfache Versuche begründet, unterzogen werden soll. —

Die Methode von Strohl gründet sich auf die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalkes in Essigsäure und Löslichkeit desselben in Mineralsäuren. Der oxalsaure Kalk wird in dem zu prüfenden Essig durch Vermischen desselben mit gleichen Aequivalenten einer Lösung von essigsaurem Ammon und Chlorcalcium (1,5 aeq. im Liter) erzeugt. Erinnern wir uns zunächst daran, dass die Löslichkeit des oxalsauren Kalkes in Salzsäure und Schwefelsäure eine ausserordentlich verschiedene ist, dass ferner auch ein theilweises Verschwinden des oxalsauren Kalkniederschlages in vielen Fällen nicht beobachtet werden kann, so müssen wir der Methode mit einigem Misstrauen entgegen treten. Zahlreiche Versuche haben mir dieses Misstrauen bestätigt; nur bei Vorhandensein grösserer Mengen von Mineralsäuren ist die Strohl'sche Methode überhaupt brauchbar.

Mehr Beachtung verdienen die Vorschläge von Witz, welche darauf gegründet sind, dass Methylanilinviolett durch Essigsäure nicht verändert wird, sich dagegen mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. grünblau färbt, auch mit kleinen Mengen. Witz hält seine Methode für brauchbar, nicht nur beim qualitativen Nachweise, sondern auch bei volumetrischer Bestimmung der Mengen von Mineralsäuren neben Essigsäure mittelst Normalnatron. Wird nemlich z. B. ein schwefelsäurehaltiger Essig in abgemessener Menge mit Methylanilinviolett versetzt, und allmählig Natronlauge (titrirte) zugesetzt, so wird die vorhandene grünblaue Färbung verschwinden, sobald die freie Schwefelsäure neutralisirt ist. Eine gemässere Versuchsweise, von meinem Privatassistenten Herrn R. Ludwig ausgeführt, sollte über die Brauchbarkeit dieser anscheinend einfachen Methode entscheiden. —

Es wurden zunächst käufliche, reine Essigproben, mit Salzsäure und Schwefelsäure in verschiedenem Procentgehalte

<sup>\*)</sup> Bullet. d. l. Société ind. de Rouen 1874.

A. Hilger, Mittheil. a. d. pharm. Institute d. Universität Erlangen. 195

versetzt, zur Prüfung der Veränderung der Farbe des Methylanilinviolettes benutzt. Die Resultate waren folgende:

- 1) Gewöhnliche, käufliche, reine Essigsorten von  $2-4~^0/_0$  Essigsäure verändern die Farbe des Methylanilinviolettes nicht, dagegen färben Essigsorten (sog. Essigsprite) das Violett blau.
- 2) Bei Gegenwart von  $\frac{1}{5}$   $\frac{0}{0}$  Schwefelsäure färbt sich Methylviolett blau,  $\frac{1}{2}$   $\frac{0}{0}$  Schwefelsäure enthaltender Essig färbt blaugrün, 1 procentiger intensiv grün.
- 3) Salzsäure enthaltender Essig zeigt, beim Vorhandensein von  $^1/_{10}$   $^0/_0$  Salzsäure, mit Violett sofort eine blaue Färbung, bei  $^1/_5$   $^0/_0$  Salzsäure grün und endlich bei 1  $^0/_0$  Salzsäure verschwindet die Färbung des Violettes vollständig.

Die angewandte Methylanilinviolettlösung enthielt in 100 g. Wasser 1 Centig. des trocknen Farbstoffes und ist in sehr kleinen Mengen, in wenigen Tropfen, anzuwenden. —

Weitere Versuche zeigten auf das Bestimmteste, dass beim Vorhandensein geringerer Mengen freier Mineralsäuren,  $^{1}/_{10} - ^{1}/_{20}$   $^{0}/_{0}$ , in welchem Falle Methylanilinviolett keine Veränderung hervorbringt, durch Verdampfen der Mischung die oben angeführten Färbungen deutlich bei der Concentration der Flüssigkeit zum Vorschein kommen. Essig, mit  $^{1}/_{20}$   $^{0}/_{0}$  Schwefelsäure versetzt, giebt beim Verdampfen bei Gegenwart von Violett die Farbenübergänge von Violett zu Blau, von Blau zu Grün je nach der Concentration. Zuletzt resultirt ein grünblauer Rückstand, der sich in Wasser mit schmutzig grünblauer Farbe löst.

Analog verhielten sich Essigproben, mit ½0 — ½0 % HCl versetzt. Die Verdampfungsprobe gelingt am besten in der Weise, dass 25 C.C. des zu prüfenden Essigs mit Zusatz von 2—3 Tropfen Methylanilinviolettlösung vorsichtig direct über der Flamme verdampft werden.

Die vorliegenden Versuche beweisen, dass die Witz'sche Methode unbedingt Beachtung verdient beim qualitativen Nachweise von Mineral-Säuren in Essig, jedoch mit den Modificationen hinsichtlich der auftretenden Färbungen. Bei käuflichen, schwächeren Speiseessigsorten wird demnach das Methylanilinviolett in der oben angedeuteten Weise mit Erfolg bei der Prüfung auf Mineralsäuren, speciell Salz- und Schwefelsäure angewandt.

Weniger günstig gestalteten sich die Vorschläge von Witz, das Methylanilinviolett bei der volumetrischen Bestimmung der Mineralsäuren im Essig zu benutzen. Abgesehen davon, dass die Uebergänge der grünblauen, blauen Färbungen zu Violett ausserordentlich schwer scharf zu unterscheiden sind, zeigte sich die noch weitere, sehr unangenehme Erscheinung, die allerdings vorauszusehen war, dass die violette Färbung stets vor dem Neutralisationspunkt der Mineralsäure eintrat. Zahlreiche Versuche mit Essigsorten von verschiedenem Procentgehalt an Mineralsäuren gaben bei der Titration mit ½10 Normalnatron den Gehalt an Mineralsäuren niemals in annähernd richtigen Zahlen.

#### 2. Pfeffer. Kaffee.

In einer früheren Notiz in dieser Zeitschrift erwähnte ich der Verfälschungen des gemahlenen Pfeffers mit gebrannten Eicheln, Leguminosenmehl, Stärke, auch anorganischem Materiale der verschiedensten Abstammung. Diese Zusätze werden sich stets erhalten und wurden auch wiederholt nachgewiesen. Während sich nun bei der Untersuchung der Pfeffersorten des Handels hinsichtlich des organischen Materiales mit der grössten Sicherheit das Mikroskop anwenden lässt, möchte ich bei der Constatirung der Mineralbestandtheile als absichtlichen Zusatz, abgesehen davon, dass bei der genauen mikroskopischen Untersuchung stets die Gegenwart derartiger Beimengungen erkannt wird, auf den Gehalt des schwarzen und weissen Pfeffers im Handel an Aschenbestandtheilen aufmerksam machen. Ich bin in der Lage, als Grenzen des Aschengehaltes der Pfeffersorten, 4-5,5 %, höchstens 6 % feststellen zu können. Es wird daher die Aschenbestimmung in solchen Fällen ebenfalls im Stande sein, gröbere Beimengungen von Mineralbestandtheilen in Form von Thon, Ziegelmehl etc. zu constatiren.

Erwähnenswerth dürfte noch die Thatsache sein, dass in den gemahlenen Pfeffersorten des Handels ein Aschengehalt von 7—10 % nicht zu den Seltenheiten gehört, der jedoch nicht auf absichtliche Verunreinigungen zurückgeführt werden darf, sondern auf zufällige, unabsichtliche, welche während der mechanischen Zerkleinerung sich beimengen. Demnach aber spielen auch die absichtlichen Beimengungen von Mineralbestandtheilen (Thon, Lehm) eine Rolle, indem wiederholt Sorten mit 12,15 ja bis 21 % Aschengehalt zur Beobachtung kommen. —

Die früher schon beobachtete Beimengung von Berlinerblau zum Kaffee, um gelben Kaffeebohnen eine grünliche Färbung zu verleihen, wurde in einem Falle beobachtet, eine Beobachtung, deren Erwähnung wohl hier ebenfalls ihre Berechtigung hat. Die Erkennung derartiger Beimengungen gründet sich auf die leichte Zersetzbarkeit der Ferrocyanide der schweren Metalle durch Alkalien, wodurch bekanntlich Ferrocyanalkali in Lösung tritt und das Metall, an Ferrocyan gebunden, als Hydroxyd ausfällt. Eine mit Berlinerblau gefärbte Kaffeebohne wird bei der Behandlung mit verdünnter Aetzkalilösung sofort ihre grüne Farbe verlieren und die ursprüngliche gelbe Farbe wird zum Vorschein kommen.

# 3. Bier.

In Nachstehendem theile ich die Resultate der Untersuchung einer grösseren Anzahl Schenkbiere mit, welche in den Brauereien hiesiger Stadt fabricirt wurden. Es wurde bei diesen Sorten nur auf die procentige Feststellung des Alkohol-, Extract- und Aschengehaltes und bei einigen auch des Procentgehaltes an Zucker und Dextrin Rücksicht genommen.

# Schenkbiere. Winter 1874/75 aus 18 Brauereien stammend.

		Alkohol	Extract	Asche
1)	,	2,80 %	5,07 %	0,23 %
2)		4,06 ,,	5,22 ,,	0,22 "
3).		2 00	5 17	0.94

	Alkohol.	Extract.	Asche.
4)	3,97.0/0.	$4,66^{\circ}/_{\circ}$ .	0,19 %.
5)	4,06 ,,	5,07 ,,	0,13 "
6)	3,23 "	5,52 ,,	0,23 "
7)	3,42 ,,	5,26 "	0,23
8)	3,65 "	4,73 "	0,21 "
9)	3,14 ,,	4,27 ,,	0,20,,,
10)	4,03 ,,	4,90 "	0,29 "
11)	3,31 "	5,25 "	0,27 "
12)	3,06 ,,	5,00 ,,	0,24 "
13)	3,71 "	5,40,,,	. 0,23 "
14) Doppelbier.	5,05 ,,	9,48 "	0,39 "
15)	3,58 ,,	4,74 "	0,23 "
16)	4,06 ,,	6,58 "	0,29 "
17) .	2,86 "	5,66 "	0,22 "
18)	3,39 "	6,21 ,,	0,24 "

#### Sommerbiere. 1875.

	Alkohol	Extract	Asche	Zucker	Dextrin
1)	4,06 %	5,01 %	0,24 %	$0.42^{-0}/_{0}$	0,031 %
2)	4,66 ,,	5,01 "	0,23 ,,	0,42 ,,	0,031 "
3)	4,29 ,,	4,37 ,,	0,32 "	0,38 ,,	0,99 ',
4)	4,50 ,,	6,18 "	0,04 "	0,67 "	1,64 "
5)	4,50 ,,	4,81 "	0,23 "	0,48 "	1,44 "

Die Herren L. Mutschler und R. Ludwig betheiligten sich bei diesen Untersuchungen. In einem späteren Berichte werde ich über die Frage der Surrogate des Malzes und Hopfens in der Bierbrauerei Erfahrungen mittheilen.

Erlangen, im Januar 1876.

# Darstellung von kohlensaurem Lithion aus Lepidolith und einige neue Lithionverbindungen.

Von Dr. F. Filsinger in Dresden.

Im Jahre 1862 bekam ich in meinem damaligen Amte als dirigirender Chemiker der Schering'schen Fabrik in Berlin den Auftrag, kohlensaures Lithion zu entsprechend billigem Preise im Grossen darzustellen, denn man begann damals die Lithionsalze in der Medicin, Photographie und auch, natürlich nur selten, in der Pyrotechnik einzuführen.

Als Rohmaterial hierfür konnten nur die Lepidolithe in Betracht kommen, denn sie allein besitzen mit wenigen Ausnahmen einen, für ihren billigen Preis hohen Lithiongehalt und sind jederzeit in beliebigen Quantitäten durch den Handel zu beziehen. Aus diesem Grunde ist im Folgenden der Verarbeitung anderer lithionhaltiger Mineralien nur nebenher Erwähnung gethan und die Verwerthung des Triphyllins ganz unberücksichtigt gelassen.

Die Zahl der vorgeschlagenen Methoden zur Verarbeitung der Lepidolithe ist sehr gross; um ein Urtheil über ihre technische Brauchbarkeit gewinnen zu können, war es nothwendig alles Vorgeschlagene im Laboratorium zu probiren und dabei vor allen Dingen auf die Anwendbarkeit der mitgetheilten Operationen im Betriebe Rücksicht zu nehmen.

Das Lithion, 1817 von Arfvedson im Laboratorium von Berzelius entdeckt, gehört zu den in der Natur nur selten angetroffenen Verbindungen und wenn auch in neuerer Zeit auf spectralanalytischem Wege seine Gegenwart vielfach da nachgewiesen wurde, wo man dasselbe früher übersehen hatte, so sind es doch nur wenige lithionhaltige Mineralien, die sich in erheblicherer Menge finden; Petalit, Spodumen und Triphyllin kommen im Ganzen nur selten vor, die eigentliche Quelle für Gewinnung der Lithionsalze im Grossen sind, wie schon erwähnt, nur die Lithionglimmer und unter diesen besonders der Lepidolith. Der Lithionglimmer kommt namentlich in Mähren (Rozna), Sachsen (Penig), Hebron in Maine (Nordamerika), Böhmen (Peterszeche im Zinnwald), Cornwall, Utoëa in Schweden und in geringen Mengen noch an einigen andern Orten vor.

Es liegen vielfache Analysen der Lepidolithe vor, welche jedoch in Bezug auf chemische Bestandtheile sehr erhebliche Verschiedenheiten zeigen. Mährische Lepidolithe, der Scheringsschen Fabrik zum Kauf angeboten und im Laboratorium

des Dr. O. A. Ziureck durch F. Filsinger 1861 analysirt, ergaben folgende Resultate:

	1.	. · 2.
Kieselsäure	54,7	53, 2
Thonerde	31,5	29,1
Eisenoxyd	1,4	0,6
Kalkerde	2,3	1,7
Magnesia	0,4	.0,8
Lithion	0,6	0,3
Fluorlithion	1,4	2,0
" natrium	2,9	1,8
" kalium	5,2	9,3
	100,4	98,8.

Eine chemische Formel lässt sich für die Lepidolithe nur schwer aufstellen. Nach L. Gmelin führen einige Analysen auf die mittlere Zusammensetzung 3 (Al<sup>2</sup> O<sup>3</sup>. 2SiO<sup>2</sup>) + 2 (LiO. SiO<sup>2</sup>) + (KF, SiF<sup>2</sup>), welche Formel ohngefähr einer procentalen Zusammensetzung von

51,6 Kieselsäure, 28,5 Thonerde,

8,7 Kali,

5,3 Lithion,

5,9 Fluor

entsprechen würde.\*)

Wie für Topas und andere Mineralien hat Rammelsberg auch in Betreff der Lithionglimmer die Ansicht aufgestellt, dass ihre Zusammensetzung durch die allgemeine Formel in R<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. 3 SiO<sup>2</sup> + 2 RO. 3 SiO<sup>2</sup> ausgedrückt werden könne, in welcher Formel sie variable Werthe haben und ein Theil der Säuren sowohl als auch der Basen nicht als Sauerstoff, sondern als Fluorverbindungen zu betrachten sein würde.

Das Verhalten der Lepidolithe vor dem Löthrohr ist sehr verschieden. Einige Varietäten sind nur schwer schmelzbar,\*\*) zum Theil nur an den Rändern der Blättchen, andere

<sup>\*)</sup> Naumanns Mineralogie.

<sup>\*\*)</sup> Mohs, Mineralreich. Bd. 11. 220.

hingegen schmelzen ziemlich leicht zu einer klaren Perle oder einer undurchsichtigen Schlacke. In Naumanns eben citirter Mineralogie ist gesagt, dass die Lepidolithe sämmtlich vor dem Löthrohr unter Schäumen leicht schmelzen. wiederholt Proben vorgekommen, die ich vor dem Löthrohr nicht zum Schmelzen bringen konnte, und dass Aehnliches schon früher und häufiger beobachtet worden sein muss, beweist die erwähnte Stelle in Mohs' Mineralreich. Umstand ist übrigens deswegen von Bedeutung, weil mehrere Methoden der Aufschliessung auf der Schmelzbarkeit der Lepidolithe beruhen. Auch in Rücksicht auf den Einfluss der Atmosphäre sind die Lepidolithe verschieden. Manche widerstehen der Verwitterung hartnäckig, während andere leicht zu einer erdigen Masse zersetzt werden, in welcher schuppige Theilchen des noch unvollkommen zerstörten Minerals ihren Ursprung wahrnehmen lassen.

Der erste Chemiker, welcher zum Zwecke der Bereitung von Lithionpräparaten grössere Mengen Lepidolith verarbeitete, war wahrscheinlich Dr. J. R. Jass\*) in Wien.

- 1) Jass mischte geschlämmten mährischen Lepidolith mit concentrirter Schwefelsäure, dampfte zur staubigen Trockne ab, kochte die trockne Masse mit Wasser aus und dampfte die so erhaltene Lösung wieder ein. Thonerde wurde hieraus durch Ammon gefällt, abfiltrirt, eingedampft und durch Glühen die Ammonsalze entfernt, der Rückstand aufgelöst und mit essigsaurem Bleioxyd völlig ausgefällt, ein Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt, eingedampft, die essigsauren Alkalien durch Glühen in kohlensaure umgewandelt und das kohlensaure Lithion durch seine Schwerlöslichkeit vom Kali getrennt.
- 2) Dr. A. Müller \*\*) schmilzt das gröblich gepulverte Mineral im Tiegel, pulvert die erhaltene glasartige Schmelze, rührt mit concentrirter Schwefelsäure an und glüht sodann heftig und bis zur Verflüchtigung der Schwefelsäure. Das

<sup>\*)</sup> Journal f. pr. Chemie. I. B. 139.

<sup>\*\*)</sup> Dinglers polytechn. Journal. B. CXXXVIII. 303.

Schmelzen macht den Lepidolith leichter pulverisirbar und, durch Umlagerung der Atomgruppen der Einwirkung der Säure zugänglicher. Bei dem nachfolgenden Erhitzen sollen Eisen- und Thonerdesulfat ihre Schwefelsäure vollständig verlieren und diese nun unter den günstigsten Bedingungen auf die noch unzersetzten Alkalisilicate einwirken, so dass man nach dem Behandeln mit Wasser nur sehr geringe Mengen von Eisenoxyd und Thonerde, die Alkalien aber fast vollständig in Lösung bekommt. Die Lösung wird mit Kalkmilch gekocht und aus dem Filtrat nach dem Entfernen des Kalks und Kalis das Lithion mittelst Soda als kohlensaures Lithion gewonnen. Die Auslaugerückstände können noch als Farbmaterialien benutzt werden.

- 3) C. von Hauer\*) glüht fein gepulverten Lepidolith mit etwas mehr als 50 % Gyps, laugt die zusammengesinterte Masse wiederholt mit heissem Wasser aus, befreit die Lösung durch Eindampfen vom grössten Theil des schwefelsauren Kalis und schwefelsauren Kalks, fällt sodann Thonerde, Kalk und Mangan durch Ammon, oxalsaures Ammon und Schwefelammonium und gewinnt zuletzt das Lithion als kohlensaures Salz.
- 4) L. Troost\*) schmilzt ein Gemenge von Lepidolith mit kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt; hierbei sondert sich die Masse in eine untere, zähflüssige, glasartig erstarrende und in eine obere, leichtflüssige und krystallinisch erstarrende Schicht. Die obere Schicht besteht aus Baryum-, Kaliumund Lithionsulfat, welch letztere durch Behandeln mit Wasser gewonnen und nach bekannter Methode getrennt werden. Statt kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt kann man auch Aetzkalk und Gyps anwenden.
- 5) L. W. Mallet\*\*) glühte, um chemisch reines Chlorlithium zur Atomgewichtsbestimmung zu erhalten, feingepulvertes Spodumen von Massachussetts heftig mit dem 3-4 fachen

<sup>\*)</sup> Jahresbericht 1856 S. 328. Orginalarbeit: Compt. rend. XLII. 921. \*\*) Sill. Am. J. (2) XXII. 349. Ann. der Chemie und Pharm. B. CI. 370.

seines Gewichts Aetzkalk und <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Chlorammonium, zog die gesinterte Masse mit Wasser und Schwefelsäure aus, filtrirte vom gebildeten Gyps ab, setzte sodann durch Chlorbaryum die schwefelsauren Alkalien in Chloralkalien um, dampfte zur völligen Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne ein, fällte mit Ammon, kohlensaurem Ammon und Schwefelammonium, verjagte nach dem Filtriren die Ammonsalze, schied Magnesia mit Kalkmilch und sodann überschüssigen Kalk mit oxalsaurem Ammoniak und setzte nach dem dritten Glühen in Chloralkalien um, aus welchen er Chlorlithium durch Aether-Alkohol auszog.

- 6) O. D. Allen\*) fand, dass der Lepidolith von Hebron in Maine sich durch Glühen mit Kalk und Chlorcalcium leicht aufschliessen lasse. Er erschöpfte die geglühte Masse mit Wasser und gewann sodann die Alkalien nach bekannter Methode.
- 7) A. Lunglmayr \*\*) glüht Lepidolith mit ¹/₅ Kalkhydrat, verwandelt das glasartige gepulverte Glühprodukt durch Wasser in einen dünnen Brei, fügt concentrirte Schwefelsäure zu und lässt fünf Tage stehen. Nach dieser Zeit wird mit Wasser verdünnt, Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt, der Niederschlag durch einen Spitzbeutel getrennt und mit dem Filtrat weiter verfahren.
- 8) C. Reichardt\*\*\*) constatirt, dass man durch Schwefelsäure allein den Lepidolith aufschliessen kann. Er verwandelt die erhaltenen schwefelsauren Salze durch Glühen mit Kohle in ein Gemisch von Sulfiden und zerlegt den genügend verdünnten Auszug derselben durch einen Strom von Kohlensäure.
- 9) Schon Kobell†) beobachtete die Zersetzbarkeit der in ihrer Konstitution dem Granat nahestehenden Silicate durch Salzsäure, besonders nach vorherigem Glühen und Reg-

<sup>\*)</sup> Journal f. pr. Chemie. B. LXXXVII, 780. Americ. Journ. of sc. nov. 1862.

<sup>\*\*)</sup> Neues Jahrb. d. Pharm. B. XX. 372.

<sup>\*\*\*)</sup> Dinglers Journal B. CLXXII. 447.

<sup>†)</sup> Kastners Archiv B. 5. 164. B. VIII. 447. B. X. 15.

nault\*) schloss Lepidolith nach dem Glühen mit Salzsäure völlig auf. Hierauf gründete Prof. A. Schrötter\*\*) in Wien ein Verfahren. Lepidolith wird im Tiegel geschmolzen, die erhaltene glasartige Masse gepulvert und geschlämmt. Der Verlust an Alkalien bei letzterer Reaction ist höchst unbedeutend. Der feuchte Schlamm wird erst kalt, dann heiss mit Salzsäure behandelt und zuletzt gekocht, hierbei scheidet sich die Kieselsäure mehr pulverförmig als gelatinös ab. Nachdem von der Kieselsäure abgegossen worden ist, wird Thonerde etc. mit kohlensaurem Natron gefällt, das Filtrat schwach angesäuert und, da Schrötter gleichzeitig Caesium, Rubidium und Thallium gewinnen will, mit Platinchlorid gefällt. Nachdem das überschüssige Platin entfernt worden ist, wird das Lithion mittelst Sodafällung gewonnen.

- 10) R. Mierzinski\*\*\*) schliesst mit concentrirter Schwefelsäure auf, fällt aus der aufgelösten Masse Thonerde etc. durch kohlensaures Ammon, verwandelt durch Chlorbaryum die Alkalien in Chloralkalien und gewinnt das Chlorlithium mittelst Alkohol.
- 11) L. Smith†) veröffentlichte eine vortreffliche Methode für die Alkalibestimmung in Silicaten, er glüht das betreffende Mineral mit 8 Theilen kohlensaurem Kalk und 1 Theil Chlorammonium, zieht mit Wasser aus und entfernt den Kalk durch kohlensaures Ammon, nach dem Eindampfen resultiren dann die reinen Chloralkalien. K. Kraut††) bestimmte das Verhältniss für Lepidolith mit 4 Theilen kohlensaurem Kalk und ½ Theil Chlorammonium.
- 12) Fuchs mischt Lepidolith mit 2 ½ Theilen Kalkhydrat und setzt 2½ Stunden der Rothgluth aus.
- 13) Stolba†††) schlägt vor, mit der Lithiongewinnung die Bereitung von Kieselfluorwasserstoffsäure zu verbinden, den

<sup>\*)</sup> Ann. des mines III, XIV, 151, 1858.

<sup>\*\*)</sup> Journ. f. pr. Chemie B. XCII. 275.

<sup>\*\*\*)</sup> Polyt. Notizblatt 1868. 216.

<sup>†)</sup> Ann. d. Chem. und Pharm. 159. S. 82.

<sup>††)</sup> Gmelin-Kraut B. Il. Lieferung 3 u. 4. S. 234.

<sup>†††)</sup> Dinglers Journal 198. S. 225.

Lepidolith mit Flussspath und Schwefelsäure gemengt in geschlossenen Gefässen zu zersetzen und das Fluorkieselgas mit Wasser in Berührung zu bringen.

- 14) Quesneville will den Lepidolith mit Bleioxyd und
- 15) Arfvedson durch Glühen mit salpetersaurem Baryt aufschliessen, während
- 16) Settersberg vorschlägt, ihn mit Kohle gemischt im Chlorstrom zu erhitzen.
- 17) Endlich ist noch eine Angabe von Fuchs zu erwähnen, nach der Lepidolith mit wasserfreiem Eisenvitriol gemischt, durch heftiges Glühen aufgeschlossen werden soll.

# Kritik der beschriebenen Darstellungsmethoden.

Die Erfordernisse, welche jede, tür die Technik bestimmte Darstellungsweise entsprechen muss, sind folgende:

- a) Die Ausnutzung der Materialien muss eine möglichst vollständige und der Preis derselben ein möglichst billiger sein.
- b) Die Operationen sind derartig einzurichten, dass sie sich in den der Industrie zu entsprechenden Preisen zu Gebote stehenden Gefässen, Apparaten etc. bewirken lassen, ohne die selben allzu schnell zu zerstören.
- c) Ist die Bildung schwerlöslicher oder unlöslicher Niederschläge nicht zu umgehen, so müssen dieselben eine Form haben, welche leichtes, mit geringem Wasseraufwand verbundenes Auswaschen der in denselben enthaltenen werthvollen Salze ermöglicht.
- d) Auf Wiedergewinnung der benutzten Agentien in möglichst werthvoller Form ist die nöthige Rücksicht zu nehmen.
- 1) Die später zu beschreibende, als vortheilhafteste erkannte Methode befolgt genau die älteste Art der Aufschliessung nach Jass. Die Zersetzung des Lepidoliths mit Schwefelsäure ist eine einfache und leichte Operation, Schwefelsäure ist billig, das Aufschliessen geschieht vollständig und kann in einem, den Sulfatöfen ähnlichen Flammenofen ohne Schwierigkeit bewirkt werden. In der rückständigen Kieselsäure fand ich, entgegen vielfacher Behauptungen, dass die Aufschliessung

keine vollständige sei, nie mehr als 2-3 % unzersetztes Material, ein Procentsatz, der noch durch besseres Schlämmen des Lepidoliths, das jedoch bei der eigenthümlichen Struktur desselben schwer und theuer ist, hätte verringert werden können. Für die weitere Verarbeitung des Glührückstandes besitzt man jetzt bessere und schärfere Methoden als Jass.

- 2) Die Müllersche Methode verlangt, abgesehen von dem Schmelzen des Lepidoliths, das nicht immer leicht von Statten geht, eine doppelte Glühung resp. Schmelzung und lässt eine grosse Quantität Thonerdehydrat auswaschen, denn die Zersetzung des Thonerdesulfats ist nach meinen Erfahrungen und denen von Varrentrapp\*) selbst nach längerem Glühen durchaus nicht vollständig. Hinsichtlich der Abscheidung des kohlensauren Lithions mit Soda würde ich immer einer Fällung von Chlorlithium mit kohlensaurem Ammon den Vorzug geben. Der Werth der ausgelaugten Rückstände als Farbe ist wohl kaum bedeutend.
- 3) Das Aufschliessen des Lepidoliths mit Gyps erfordert sehr fein gepulverte, sorgsamst gemischte Materialien und häufiges Durcharbeiten der Masse während des lang ausdauernden Glühens, so dass diese Methode schon deshalb für die Technik nicht brauchbar ist. Der Thonerdehydratniederschlag ist hier, weil durch Ammon bewirkt, noch voluminöser als nach Müller.
- 4) Als 100 Theile Lepidolith, 50 Theile Schwerspath und 50 Thl. Witherit heller Rothgluth ausgesetzt wurden, schmolz zwar diese Mischung, sonderte sich aber beim Erkalten nicht in die zwei erwähnten, so scharf characterisirten Schichten, sondern lieferte eine graue Schlacke, welche schwierig zu pulvern und schlecht mit Wasser zu erschöpfen war. Es ist zu bedauern, dass Troost keine Angaben über das Verhältniss der Barytsalze zum Lepidolith macht, da das Misslingen meines Versuchs vielleicht hierin seinen Grund hat.
- 5) Mallets Methode bietet für den technischen Chemiker deshalb wenig, weil der Zweck derselben, die Herstellung

<sup>\*)</sup> Dinglers Journal B. CLXVI. 443.

chemisch reinen Chlorlithiums zur Atomgewichtsbestimmung war. Beim Glühen von 1 Thl. Lepidolith mit 3-4 Thl. Aetzkalk und 3/4 Thl. Chlorammonium resultirt allerdings auf leichte und einfache, aber auch leider theure Weise ein Glühproduct, das insofern günstig beschaffen ist, als ihm Wasser fast nur die Chloralkalien entzieht. Warum Mallet die in dem Rückstand befindlichen unlöslichen Basen durch Behandeln mit Schwefelsäure wieder in Lösung bringt, ist nnerklärlich.

- 6) Allens Methode soll bei Erwähnung des Smith'schen Verfahrens besprochen werden.
- 7) Die Aufschliessung mit 1/5 Thl. Kalkhydrat kann nie vollständig sein, da dies ein viel zu geringes Quantum ist, auch die dann folgende Behandlung mit Schwefelsäure in der Kälte vermag trotz der lang andauernden Einwirkung das Mineral nicht vollständig aufzuschliessen, da hierzu unbedingt hohe Temperatur erforderlich ist. Nach Lunglmayr's Methode ist zwar nur ein Niederschlag auszuwaschen, doch dürfte derselbe ein in der Praxis kaum zu bewältigendes Volumen hesitzen
- 8) Das Aufschliessen nach Reichardt oder eigentlich nach Prof. Lehmann geht leicht und vollständig von Statten. Die vollständige Reduction der schwefelsauren Salze zu Sulfiden durch Glühen mit Kohle dürste nach meinen Erfahrungen in der Technik schwer, wenn nicht unmöglich sein, trotzdem wäre es unstatthaft, das Salzgemenge unvollständig zu reduciren, da erhebliche Verluste von Lithion die nothwendige Folge wären.
- 9) Die neueste Auflage von Graham-Ottos Lehrbuch sagt mit Rücksicht auf das Schröttersche Verfahren "es dürften jetzt überhaupt alle Methoden durch Schrötters Methode verdrängt sein." Bezieht sich diese Ansicht auf Bereitung der Lithionsalze im Laboratorium, bei Anwendung von Pfunden Material, so mag sie gelten, sollte damit aber auch die fabrikliche Darstellung des kohlensauren Lithions, bei welcher man doch mindestens Quantitäten von 2 bis 3 Cent-

nern in Arbeit nehmen muss, gemeint sein, so muss ich diesen Ausspruch bestreiten. 300 Pfund Lepidolith mit 600 Pfund Salzsäure, also 900 Pfund einer Masse, welche  $^2/_3$  Säure ist, vermag kein Fabrikant zu kochen, denn er besitzt keine Gefässe dazu. Das Auswaschen eines enormen Niederschlages von Thonerdehydrat und das damit verbundene Eindampfen grosser Waschwassermengen bildet ebenfalls eine schwache Stelle des Schrötterschen Verfahren.

- 10) Bis auf die Abscheidung der Thonerde bildet der Mierzinski'sche Vorschlag eine Methode, nach welcher auch im Grossen recht gut gearbeitet werden kann.
- 11) Die von L. Smith vorgeschlagene und von Kraut auf Lithionglimmer angewendete Methode erreicht den beabsichtigten Zweck vollständig und giebt einen Glührückstand, welchen heisses Wasser nur die Chloralkalien entzieht, während die gesammte Thonerde als Kalkaluminat ungelöst bleibt. Es ist wahrscheinlich, dass man das theure Chlorammonium durch das sehr billige Chlorcalcium wird ersetzen können, da bei der hohen Temperatur, welcher die Masse ausgesetzt wird, eine Mitwirkung des Ammons bei der Aufschliessung kaum anzunehmen ist. Hierauf bezügliche Versuche hat Allen bereits gemacht. Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass Allen das Mineral unvöllständig aufgeschlossen haben könnte, doch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass durch den erforderlichen Kalkzusatz das Gewicht der zu glühenden Masse zu bedeutend vermehrt wird.
  - 12) Fuchs wendet jedenfalls zu wenig Kalkhydrat an.
- 13) Stolba's Vorschlag ist meines Wissens noch nirgends praktisch ausgeführt worden.
- 14) 15) 16) und 17) Quesneville's, Arfvedson's, Settersberg's und Fuchs' zweite Methode sind theils in der Ausführung zu umständlich, theils zu theuer. Da nun alle angeführten Methoden aus einem oder, die meisten aber aus einem und dem andern Grunde für die Ausführung im Grossen nicht geeignet erschienen, so war es nöthig, ein anderes Verfahren ausfindig zu machen.

Filsinger'sche resp. Schering'sche Methode.

Der auf dem Kellergang gemahlene und fein gesiebte Lepidolith wurde in einem Bassin von Mauerwerk, welches an einer warmen Stelle oben auf dem Flammenofen angebracht war, mit concentrirter Schwefelsäure, welche schon anderweitig benutzt war und daher geringe Mengen Salpetersäure enthielt, zum dünnen Brei angerührt und unter gelegentlichem Durcharbeiten mit starken Thonstäben so lange digerirt, bis in Folge der eintretenden Reaction die Masse in Klumpen verwandelt war und in diesem Zustande leicht in den Flammenofen gebracht werden konnte. Bei gelindem Feuer wurden diese Stücke bis zur Verjagung der Fluorwasserstoffsäure und des unbedeutenden Schwefelsäureüberschusses calcinirt, darauf allmählig stärker erhitzt und, meistentheils noch warm, in einem System mit Blei ausgefütterter Gefässe durch Wasser völlig erschöpft. Der Auslaugerückstand erwies sich als ziemlich reine Kieselsäure, welche für andere Zwecke gut zu verwenden war und nur höchstens 3 % unzersetzten Lepidolith enthielt. Da früher angestellte Versuche ergeben hatten, dass das schwefelsaure Lithion nicht im Stande ist, im Alaun die Stelle des schwefelsauren Kalis zu vertreten, wie schon Rammelsberg\*) erwähnt, so fügte man nach Ausführung einer Kali- und Thonerdebestimmung der Lauge so viel schwefelsaures Kali zu, dass es mit dem schon darin enthaltenen und der Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 3 SO<sup>3</sup> Alaun bilden musste, dampfte in grossen kupfernen Kesseln, deren Boden, um das Alaunmehl nicht festbrennen zu lassen. durch ein kleines Gewölbe geschützt war, bei scharfem Sieden ein und soggte das Alaunmehl, in dem Maasse als es niederfiel, aus. Dasselbe wurde, völlig erkaltet, in einer Schleudermaschine mit kupferner Trommel möglichst scharf centrifugirt, mit kaltem Wasser in der Maschine gedeckt und gab durch einfaches Umkrystallisiren einen völlig chemisch reinen, sehr gut abzusetzenden Kalialaun, dessen Mutterlauge nennenswerthe Lithionmengen nicht mehr enthielt. Unter

<sup>\*)</sup> Pharm. Centralblatt 1849. S. 106. Arch. d. Pharm. VIII, Bds. 3, Heft.

lebhaftem Kochen schlug man nun aus der lithionhaltigen Flüssigkeit mittelst einer reinen, homogenen Kalkmilch die noch in Auflösung befindliche, auf das Gewicht der Gesammtlauge bezogen nur 1,5 % betragende Thonerde nieder in Form eines dichten, durch Decantation leicht auszuwaschenden Breies, vereinigte darauf alle Laugen, fällte mit einer Chlorbaryumlösung möglichst genau aus und verwandelte so die schwefelsauren Salze in Chlorverbindungen. Auch der gewaschene, schneeweisse und gut deckende schwefelsaure Baryt liess sich passend verwerthen. Die zur Trockne eingedampfte, aus Chlorlithium, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium und (zuweilen auch) aus Chlorbaryum bestehende Salzmasse zog man in einer thönernen, im Glycerinbade stehenden und mit Kühler versehenen Blase durch absoluten Alkohol aus, brachte Chlorlithium und Chlorcalcium in Lösung, gewann aus einer daneben stehenden ähnlichen Blase fast sämmtlichen Alkohol wieder und befreite den aufgelösten Rückstand durch oxalsaures Ammon vom Kalk und durch wenig Schwefelammonium von einem etwaigen Metallgehalt. Das nun völlig reine Chlorlithium wurde schliesslich im grossen silbernen Kessel concentrirt und gab häufig aus der syrupdicken, weit über 100 Pfund betragenden Lösung prachtvolle, farnkrautartige Krystallblätter. Durch Fällung mit Ammon und kohlensaurem Ammon erhielt man einen schneeweissen, sehr lockeren Niederschlag, der sich durch 60 procentigen Weingeist leicht völlig chlorfrei machen liess. Das auf grossen Auswaschkästen gesammelte Salz wurde auf Hürden getrocknet, gesiebt und verpackt.

Die Vorzüge dieses Verfahrens liegen auf der Hand und ausserdem hat eine vieljährige Praxis sie zur Geltung gebracht. Völlige Ausnutzung des Rohmaterials, billige Agention, leichte Wahl der Apparate und Gefässe, bequem auszuwaschende Niederschläge und eine sehr ökonomische Nutzbarmachung aller Bestandtheile des Lepidoliths sind Hauptvorzüge. Kieselsäure, Thonerde, Kali und Lithion, also alle wesentlichen Bestandtheile des Glimmers werden zu Gute gemacht und in einer handelsüblichen, leicht verkäuflichen

Form erhalten. Desshalb war es auch möglich an der Hand dieser Methode vortheilhaft zu arbeiten und es that dies sehr Noth, denn in kurzer Zeit bemächtigte sich die Concurrenz der Lithionfabrikation und der Preis des kohlensauren Salzes fiel sehr schnell von 50 Thlr. auf 15 — 10 Thlr.; heute kann man ein völlig reines Präparat für 7 — 8 Thlr. kaufen. Trotz dieses enormen Preisrückganges haben sich die an denselben geknüpften Erwartungen nur zum Theil erfüllt, da nur die Photographie grössere Mengen von Lithion als Jodlithium comsumirt.

Mit Darstellung und Untersuchung der Lithionsalze haben sich namentlich beschäftigt: Berzelius, Liebig,\*) Bunsen,\*\*)
Rammelsberg, \*\*\*) Mayer, \*\*\*\*) Fresenius, C. Scheibler,†)
Kremers,††) Stolba,†††) Wächter. Mir standen in Hannover für diesen Zweck nur 2 Sorten von kohlensaurem Lithion zur Verfügung, welche vor ihrer Anwendung einer genauen Prüfung unterzogen wurden.

- 1) Kohlensaures Lithion v. E. de Haën, List von Hannover.
- 2) " v. Dr. Schuchardt, Görlitz.

Beide Präparate stellten ein sehr leichtes, schneeweisses Pulver dar, welches in der äussern Beschaffenheit grosse Aehnlichkeit mit der Magnesia carbonica der Apotheken zeigte. Beide Präparate enthielten nur sehr geringe Spuren von Chlorlithium, Chlorammonium, Thonerde und kohlensaurer Magnesia.

Verbindungen des Lithions mit der Borsäure.

Ueber diese Verbindungen ist nur sehr wenig bekannt. Nach Bloxam ††††) entweichen beim Hellrothglühen von

<sup>\*)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. B. CXXI. 222.

<sup>\*\*)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXII. 350.

<sup>\*\*\*)</sup> Poggendorfs Annal. B. LXVI. 85.

<sup>\*\*\*\*)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. B. XCVIII. 193. u. Journal f. pr. Chem. B. LXIX. 14.

<sup>†)</sup> Journ. f. pr. Chem. B. LXVIII. 485.

<sup>††)</sup> Poggendorfs Ann. XCII. 520.

<sup>†††)</sup> Journal f. pr. Chem. LXVI, 85.

<sup>††††)</sup> Jahresbericht 1859. 72.

1 Atom Borsäure mit 3—5 Atomen kohlensaurem Lithion ziemlich constant 2,5 Atome Kohlensäure. Das zweifach borsaure Salz bildet nach Arfvedson alkalisch reagirende Krystalle, die in der Hitze ihr Krystallwasser unter Aufblähen verlieren und zu einem klaren Glase schmelzen. Nach C. Gmelin bildet dasselbe Salz eine durchsichtige, gummiartige Masse.

Um eine Verbindung der Borsäure mit dem Lithion herbeizuführen, wurden 4 verschiedene Wege ins Auge gefasst.

- 1) Zersetzung von kohlensaurem Lithion durch Borsäure in wässriger Lösung.
- 2) Herbeiführung einer Doppelzersetzung von Chlorlithium mit borsaurem Natron.
- 3) Kochen und Eindampfen einer Lösung von essigsaurem Lithion mit Borsäure bis zur Verflüchtigung der Essigsäure.
- 4) Zusammenschmelzen von Chlorlithium mit borsaurem Natron.

Nachdem durch Vorversuche constatirt war, dass die darzustellenden Verbindungen in Wasser leicht löslich seien, fielen No. 2 und 4 fort.

In dem Verhältniss gleicher Aequivalente, um eventuell das neutrale borsaure Lithion zu bilden, wurden kohlensaures Lithion und Borsäure unter genügendem Wasserzusatz gekocht und zwar so lange, bis die anfangs ziemlich lebhafte Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Die stark trübe Flüssigkeit wurde filtrirt, der Rückstand ausgewaschen und das Filtrat eingedampft, der Filterinhalt erwies sich bei der Analyse als kohlensaures Lithion und zwar ohne jeden Borsäure-Rückhalt, die Säure hatte also nicht vermocht das kohlensaure Salz völlig zu zersetzen. Da die gewonnene Lösung nach erheblichem Eindampfen noch keine Neigung zur Krystallbildung zeigte, vielmehr zu einer amorphen, gummiartigen Masse eintrocknen zu wollen schien, so wurde sie mit absolutem Alkohol überschichtet der Ruhe überlassen. Auch hierdurch gelang die Abscheidung eines festen Salzes nicht,

wesshalb die syrupdicke Flüssigkeit so lange mit neuen Mengen Alkohol behandelt wurde, bis sie in eine plastische, leicht knetbare Masse verwandelt war, welche unter Alkoholeinwirkung allmählig fester werdend, schliesslich in ein körniges Pulver zerfiel, das nun auf dem Filter so lange mit Alkohol gewaschen wurde, als letzterer noch fixe Stoffe aufnahm. Das völlig lufttrockne, alkoholfreie Salz wurde als Borsäuresalz No. 1 bezeichnet und analysirt. Ueber die Art und Weise, in welcher die Analyse der borsauren Lithionverbindungen bewirkt wurde, erwähne ich, dass einmal eine Wasserbestimmung bei 100° bis zur Constanz gemacht wurde und darauf der Gesammtwassergehalt durch zuerst sehr vorsichtiges Erhitzen im gut bedeckten Platintiegel, um eine Verflüchtigung der Borsäure mit den Wasserdämpfen zu verhüten, und darauf erfolgendes schwaches, aber anhaltendes Rothglühen sich ergab. Zur Lithionbestimmung löste ich das Salz in concentrirter Fluorwasserstoffsäure unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, trocknete im gut bedeckten Tiegel ein, bei welcher Operation das die Flamme prachtvoll färbende Fluorbor entwich, und erhielt schwefelsaures Lithion, welches nach Behandlung mit kohlensaurem Ammon bis zum constanten Gewicht als ein schneeweisses, zuweilen geschmolzenes, völlig neutral reagirendes Salz zur Wägung gelangte.

### Borsaurés Salz No. I.

				Mittel.
Wasser	=	34,31 %.	$34,02^{0}/_{0}$ .	34,16 %.
Lithion	. ==	11,63 "	11,57 "	11,60 "
Borsäure	_			54,24 ,,

Die erhaltenen Procente durch das Aequivalentgewicht der betreffenden Körper dividirt:

= 3,795

= 0,773 und der Lithionquotient als 1 angenommen

= 1,549

ergeben:  $4,909:1:2,003=5\,\mathrm{HO}:\mathrm{LiO}:2\,\mathrm{BO}^3$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$5  \mathrm{HO} = 45$	34,61	34,16
LiO = 15	11,53	11,60
$2B0^3 = 70$	53,84	
130.		

Diese Analysen führen zu der Formel LiO, 2 BO3 + 5 HO resp. Li<sup>2</sup>O, 2 B<sup>2</sup>O<sup>3</sup> + 5 H<sup>2</sup>O. Obgleich die Borsäure mit einem erheblichen Ueberschuss an kohlensaurem Lithion gekocht war. entstand nicht das erwartete neutrale, sondern das zweifach borsaure Salz und zwar mit einem Wassergehalt, welcher dem des octaëdrischen Borax entspricht. Es ist wahrscheinlich, dass sich in der wässrigen Lösung ursprünglich das dem prismatischen Borax analoge Salz befunden hat, demselben aber, da es nicht krystallisiren wollte, durch die hygroskopische Beschaffenheit des absoluten Alkohols 5 Aequivalente Wasser entzogen wurden. Das erhaltene Salz bildet ein rein weisses, nicht sehr dichtes Pulver, an welchem ich unter dem Mikroskope wohl einen krystallartigen Habitus, allein durchaus keine deutliche Krystallform entdecken konnte. Bei 2000 getrocknet giebt es 2 Aequivalente Wasser ab, entspricht also dann der Formel LiO,  $2BO^3 + 3HO$  resp. Li<sup>2</sup>O.  $2B^2O^3 + 3H^2O$ . Am Platindraht in der Gebläseflamme schmilzt es leicht zu einem Glase, welches auffallender Weise nicht nur bei diesem, sondern auch bei den später beschriebenen Salzen fast schwarz erschien, aber nach Betupfen mit Schwefelsäure und erneutem Glühen, eine völlig farblose, klare Perle bildete. Ich vermuthete demnach einen Rückhalt an organischer Materie, konnte einen solchen aber weder in dem kohlensauren Lithion, noch in der benutzten Borsäure finden, weshalb anzunehmen ist, dass er vom Alkohol herrührt.

Zu einem zweiten Versuche wurde ein Quantum Borsäure in zwei gleiche Theile getheilt, der eine heiss mit so viel kohlensaurem Lithion versetzt, als sich unter Brausen klar lösen wollte, also ein Ueberschuss davon vermieden und darauf die andere Hälfte Borsäure zugefügt. Da auch dieses Salz nicht krystallisiren wollte, so trat auch hier die oben beschriebene Behandlung mit Alkohol ein.

### Borsaures Salz No. II.

DOI BUILT	OB NOTE IN	, TT.
		Mittel.
Wasser = $29,62^{-0}/_{0}$	29,56 %	29,56 = 3,284
Lithion = 8,49 ,,	8,58 ,,	8,53 = 0,568
Borsäure = -	_	61,91 = 1,768
$5,800 = 6 \mathrm{HO}$		
1 = Li0 = Li0	$0.3BO^3 + 6$	HO resp.
$3,112 = 3B0^3 = L$	$i^{2}\Theta. 3B^{2}\Theta^{3}$	$+ 6 H^2 O.$
	Berechnet.	Gefunden.
$6\mathrm{HO} = 54$	31,03	29,56
LiO' = 15	8,60	8,53
$3B0^3 = 105$	60,34	
177		

Obgleich der gefundene Wassergehalt mit dem berechneten nicht genau übereinstimmt, sondern geringer ist, so halte ich die Analyse dessenungeachtet für richtig und zwar einmal, weil die Uebereinstimmung im Lithiongehalte eine befriedigende genannt werden muss und zweitens, weil das Salz längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet war und dabei wohl schon Wasser verloren hatte.

Ueber die Existenz einer analog zusammengesetzten Natronverbindung konnte ich in Jahrbüchern und Journalen keine Angaben finden, wohl aber enthält die neueste Auflage von Graham-Otto's Lehrbuch B. II. Abtheilung 2. Lief. 3 u. 4 S. 247 eine Notiz, dass Laurent zuweilen aus einer mit kohlensaurem Kali genau neutralisirten und bis zur alkalischen Reaction mit Kalilauge versetzten Borsäurelösung dreifach borsaures Kali, KO.  $3BO^3 + 3HO$  in kleinen, vierseitigen, vierflächig zugespitzten Prismen erhielt.

Im dreifach borsauren Lithion konnte ich, obgleich dasselbe schon dem blossen Auge ein krystallinisches Aeussere zeigt, dennoch unter dem Mikroskop keine bestimmte Krystallform finden, sondern beobachtete nur Krystallblättchen, die vielmehr den Eindruck eingetrockneter Schüppchen, als bestimmter Krystallindividuen machten. Das Salz erscheint dichter und schwerer als das zweifach borsaure Lithion, ist

in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich und verhält sich vor dem Gebläse wie das zweifach borsaure Salz.

Zur Zersetzung des essigsauren Lithions durch Borsäure übergehend, wurde eine Lösung desselben mit 2 Aeq. Borsäure versetzt, anhaltend gekocht und zur völligen Verflüchtigung der Essigsäure wiederholt zur Syrupsconsistenz eingedampft und zuletzt neben Schwefelsäure längere Zeit der Ruhe überlassen. Nach Verlauf von ohngefähr 8 Tagen zeigte sich am Boden des Gefässes eine schneeweisse, äusserst harte, krystallinische Kruste, welche nur durch Zerbrechen der Glasschaale zu gewinnen war. Diese Kruste wurde zerkleinert, einige Male mit wenig kaltem Wasser abgespült, an der Luft völlig getrocknet und analysirt.

#### Borsaures Salz No. III.

Wasser = 
$$34,17 \%$$
  $34,35 \%$   $34,26 \%$  =  $3,806$   
Lithion =  $5,62$  ,  $5,69$  ,  $5,65$  , =  $0,376$   
Borsäure =  $-$  -  $60,09$  , =  $1,728$   
 $10,122 = 10 \text{ HO}$   
 $1, = \text{LiO}$   
 $4,594 = 4,5 \text{ BO}^3$ 

woraus sich die Formel: 2 LiO.  $9 \text{BO}^3 + 20 \text{HO}$  resp.  $2 \text{Li}^2 \Omega$ .  $9 \text{B}^2 \Omega^3 + 20 \text{H}^2 \Omega$  ableiten liesse.

	Berechnet.	Gefunden.
$20\mathrm{HO}\ =\ 180$	34,28	34,26
$2 \operatorname{LiO} = 30$	5,71	5,65
$9^{\circ}BO^{3} = 315$	60,00	,
525.		

Da weder unter den Kali- noch Natronsalzen der Borsäure sich eine so oder ähnlich zusammengesetzte Verbindung beschrieben findet, die abgeleitete Formel auch aussergewöhnlich erschien, so wurde eine neue Darstellung des Salzes ausgeführt und das erhaltene Präparat mit

Borsaures Salz No. IV bezeichnet.

Wasser = 
$$36,53 \%_0$$
  $36,78 \%_0$   $36,65 = 4,072$   
Lithion =  $6,18$  ,  $6,24$  ,  $6,21 = 0,414$   
Borsäure =  $-$  9,835 = 10 HO  
1 = LiO  
3,939 =  $4 \, \mathrm{BO}^3$ 

welches Resultat genügend übereinstimmt mit den Formeln LiO.  $4\,\mathrm{BO^3}+10\,\mathrm{HO}$  resp. Li $^2\,\mathrm{O}$ .  $4\,\mathrm{B^2\,O^3}+10\,\mathrm{H^2\,O}$ .

		Berechnet.	Gefunden.
10 HO	= 90	36,73	$36,\!65$
LiO	= 15	6,08	6,21
$4\mathrm{BO^3}$	= 140	57,10	_
	245.		

Diese Analyse ergiebt, dass Salz No. III, obgleich in seiner äussern Erscheinung mit No. IV durchaus übereinstimmend, dennoch ein Gemenge von No. IV mit Borsäure ist und nicht als bestimmte chemische Verbindung betrachtet werden darf.

Die Salze No. III und IV bilden, wie schon erwähnt, sehr harte, weisse, klingende Krusten, die sich leicht in Wasser lösen, sich in ihrem Verhalten gegen Alkohol aber dadurch erheblich unterschieden, dass No. III Borsäure an denselben abgab, während No. IV sich auch nicht einmal theilweise darin löste und völlig unverändert blieb. Diese Beobachtung war Veranlassung, dass eine grössere Menge des Salzes No. III im feingeriebenen Zustande mit Alkohol erschöpft und getrocknet von Neuem untersucht wurde. Hierbei stellte sich nun deutlich heraus, dass dasselbe ein Gemisch von No. IV mit freier Borsäure war, denn letztere liess sich durch die Behandlung mit Weingeist entfernen und es blieb, wie nachstehende Analysen beweisen, vierfach borsaures Lithion zurück, auffallenderweise, ohne durch den Alkohol Wasser verloren zu haben.

Es war Bolley\*) welcher zuerst das vierfach borsaure Natron NaO.  $4 \, \mathrm{BO}^3 + 10 \, \mathrm{HO}$ , vielleicht (NaO.  $\mathrm{BO}^3 + \mathrm{HO}$ .  $\mathrm{BO}^3$ )  $+ 2 \, (\mathrm{HO} \cdot \mathrm{BO}^3) + 7 \, \mathrm{HO}$  darstellte. Es entsteht, wenn man eine Lösung von 2 Aeq. Borax und 1 Aeq. Chlorammonium anhaltend kocht, unter Entweichen von Ammon und Bildung von Chlornatrium.

 $2 \text{ (NaO. 2 BO}^3\text{)}$  und  $\text{H}^4\text{NCl} = \text{NaO. 4 BO}^3 + \text{NaCl} + \text{H}^3\text{N} + \text{HO}$ 

Nach Bolley bildet das Salz harte milchweisse oder glasglänzende Krystallkrusten, die in 5 — 6 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich sind und aus welchen verdünnte Säuren Borsäure abscheiden. Dargestellt sind also:

- 1) LiO.  $2BO^3 + 5HO$  resp. Li<sup>2</sup>O.  $2B^2O^3 + 5H^2O$
- 2) LiO.  $3BO^3 + 6HO$  ,, Li<sup>2</sup>O.  $3B^2O^3 + 6H^2O$
- 3) LiO.  $4 \, \mathrm{BO^3} + 10 \, \mathrm{HO}$  , Li<sup>2</sup>O.  $4 \, \mathrm{B^2O^3} + 10 \, \mathrm{H^2O}$

Eben so wenig, wie es mir gelang durch Behandlung von Borsäure mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Lithion ein Salz darzustellen, das auf 1 Aeg. LiO weniger als 2 Aeg. BO3 enthielt, so konnte ich auch nicht durch Zuführung von Borsäure eine Verbindung erhalten, welche auf 1 Aeq. LiO mehr als 4 Aeq. BO3 zeigte. Auf solche Weise erhaltene, krystallisirte Ausscheidungen liessen sich immer als Gemische eines borsauren Lithions mit Borsäure erkennen, da Alkohol, namentlich siedend, aus denselben stets die Borsäure aufnahm. Trotzdem ist die Existenz eines, dem neutralen borsauren Natron analog zusammengesetzten Salzes sehr wahrscheinlich und wäre dessen Darstellung mit Hülfe von Lithionhydrat leicht zu bewirken. Dasselbe stand mir jedoch nicht zu Gebote und konnte auch der Kürze der Zeit wegen nicht angetertigt werden. Ich behalte mir vor, in einer neuen Arbeit auf die übrigen Verbindungen des Lithions mit der Borsäure zurückzukommen.

Recapituliren wir noch ein mal die Eigenschaften der beschriebenen drei neuen Salze, so lässt sich von denselben sagen, dass sie in Wasser, namentlich in heissem, leicht löslich sind, sämmtlich alkalisch reagiren und zwar in dem Maasse

<sup>\*)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm, B. LXVIII, 122,

schwächer, als sie borsäurereicher sind. In Alkohol sind alle drei unlöslich. Die Flammenreaction ist bei No. 1, dem Borax entsprechend, nur die der Basis; bei No. 2 ist die Lithionflamme grün gesäumt und bei Nr. 3 treten beide Reactionen neben einander auf, abwechselnd stärker oder schwächer. Gleichgrosse Volumina gleichhaltiger verdünnter Lösungen zeigen gegen verdünnte Schwefelsäure abweichendes Verhalten, No. 1 bleibt klar (Borax auch), No. 2 scheidet Borsäure ab und No. 3 thut dies in noch stärkerem Maasse.

# Zur gerichtlichen spectroskopischen Blutuntersuchung.

Von Dr. Christian Gänge in Jena.

Professor Reichardt hat in seiner Mittheilung über den gerichtlichen Blutnachweis (Archiv der Pharmacie IV. Bds. 6. Heft. 1875.) angegeben, dass die Purpurinschwefelsäure dieselbe spectralanalytische Absorption zeige wie alkalisches Blut.

Bei genauer Feststellung der Lage der Absorptionsstreifen zu den Frauenhoferschen Linien hat sich zwar das Spectrum der Purpurinschwefelsäure demjenigen des Blutes unter gewissen Bedingungen ähnlich, aber genügend verschieden erwiesen, um eine Verwechslung beider auszuschliessen.

Die Purpurinschwefelsäure (im Uebrigen noch nicht näher untersucht) bildet sich vorübergehend durch Erwärmen einer alkalischen Indigcarminlösung. Kochen zerstört sie. Man erhält sie für diesen Zweck schnell und sicher durch Zusatz einiger Tropfen wässeriger Indigcarminlösung zu vorher zum Kochen erhitzter schwacher Aetzlauge. Die Farbe wird sogleich schön grün, verwandelt sich aber in wenigen Minuten durch unscheinbare Farbentöne in ein Braunroth, welches der Farbe der alkalischen Blutlösung gleicht. Beim Ausgiessen der Flüssigkeit in ein kaltes Probirrohr plötzlich, bei freiwilligem Abkühlen allmählig geht das Roth wieder in Grün über, kann aber durch Erwärmen bis nahe dem Siedepunkte und kurzes Abwarten wiederholt hervorgerufen werden, wobei die Farbenintensität immer mehr abnimmt und schliesslich ein unveränderliches Gelbgrün nachbleibt. Das Letzte findet auch beim Stehen bis zum andern Tage bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Was nun das Spectrum der noch warmen rothen Lösung betrifft, so unterscheidet es sich von dem einer sauerstoffhaltigen alkalischen Blutlösung (Sauerstoffhämatinalkali) 1) dadurch, dass das Absorptionsband des erstern fast in seiner ganzen Ausdehnung zwischen den Linien D und E, das des letztern dagegen bei der entsprechenden Verdünnung zwischen D und C liegt;

lease en		
hochroth,		Sauerstoffhaltiges 6
violettroth.		Sauerstoffreies Blut. 5
grün.		Dieselbe oxydirt (keine Absorption).
braunroth,		Purpurinschwefel- 3 säure.
braunroth,	concentrirter	Dieselbe. 2
braunroth.	verdünnt	Alkalische Blut- Lösung. (Sauerstoffhaematin- alkali).
b Farbe der Flüs- sigkeit.	A & B C D E 1	1
aure.	Absorptionsbänder von Blut und Purpurinschwefelsäure.	Absorption

2) aber, dass das erstere nur in der Wärme, so lange die rothe Farbe dauert, besteht, bei geringem Abkühlen mit dieser aber gänzlich verschwindet, während das Absorptionsband der alkalischen Blutlösung ob heiss oder kalt wesentlich dasselbe bleibt. Zu erwähnen ist noch, dass ersteres bedeutend schwärzer und von schärferen Conturen ist als letzteres, wiewohl die Stärke und Breite beider wie bei fast allen Absorptionsbändern mit zunehmender Verdünnung abnehmen.

Auffallende Aehnlichkeit dagegen in Bezug auf Lage und Ausdehnung des dunkeln Absorptionsbandes zeigt allerdings das Spectrum des purpurinschwefelsauren Kalis mit dem des sauerstofffreien Blutes (s. "Die Blutkrystalle, Untersuchungen von W. Preyer." Tafel I. Fig. 9).

Man erhält das letztere bekanntlich durch Versetzen einer frischen wässerigen Blutlösung mit sehr wenig Schwefelalkali, welches den Sauerstoff bindet und die hellrothe Farbe in Violett verwandelt.

Im physiologischen Laboratorium zu Jena angestellte Versuche mittelst eines Spectroskopes, auf dessen Scala das sichtbare Violett des Sonnenspectrums bis 160 reicht und die D-Linie bei 59,5 liegt, ergaben mit beiden genannten Flüssigkeiten ein Absorptionsband von 58 bis 74, welches bei der Purpurinschwefelsäure nur dunkler und schärfer abgegrenzt war, während bei der sauerstofffreien Blutlösung der tiefste Schatten bei 68 lag und nach den Rändern allmählig verlief.

Abgesehen davon aber, dass beide Flüssigkeiten unter ganz verschiedenen Bedingungen dargestellt sind, findet auch hier wieder der wesentliche Unterschied statt, dass beim Umschütteln durch Erkalten (wahrscheinlich auch Oxydation) das Spectrum der Purpurinschwefelsäure das Absorptionsband sogleich verliert, ohne dass ein anderes an seine Stelle tritt, während bei gleicher Behandlung der Blutlösung durch hinzutretenden Sauerstoff unter hochrother Färbung derselben die bekannte zweibänderige Absorption entsteht (s. "Die Blutkrystalle von W. Preyer." Tafel I. Fig. 2 bis 5).

Um festzustellen, ob die Farbenveränderung der Purpurinschwefelsäure durch Temperaturveränderung oder durch Oxydation bewirkt werde, lag es nahe, dasselbe Reductionsmittel anzuwenden, dessen man sich zur Herstellung der sauerstofffreien Blutlösung bedient, das Schwefelalkali. Zugleich bot dies den Vorzug, die beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten unter möglichst gleiche, also, wenn eine Verwechslung zu befürchten war, möglichst ungünstige Bedingungen zu stellen. Der Versuch wurde in doppelter Weise ausgeführt. Einmal wurde die warme, noch rothe Purpurinschwefelsäure vermittelst eines Glasstabes mit einer Spur Schwefelammonium berührt. Die Folge war, dass selbst nach dem Erkalten sowohl die rothe Farbe als auch das Absorptionsband von 58 bis 74 sich nicht veränderten. Anderseits wurde die bereits erkaltete grüne Lösung ebenso mit Schwefelalkali versetzt. Augenblicklich färbte sich die Flüssigkeit roth und trat dasselbe Absorptionsband auf. Diese Reaction auf Sauerstoff zeigt einen hohen Grad von Empfindlichkeit. Das geringste Bewegen an der Luft färbt die Lösung schön grün und kaum zur Ruhe gekommen, erscheint, so lange noch unoxydirtes Schwefelalkali vorhanden, die blutrothe Farbe wieder. Die rothe Lösung ist sogar stets an der die Luft berührenden Oberfläche von einer dünnen grünen Schicht bedeckt.

Der Versuch kann noch einfacher ohne Reductionsmittel angestellt werden durch Abhalten der atmosphärischen Luft mittelst einer Oelschicht. Unter einer solchen freiwillig erkaltet behauptet die Lösung ihre rothe Farbe sowohl wie ihr Absorptionsband.

Das Resultat spricht auch hier für die scharfe Unterscheidung zwischen Blut und Purpurinschwefelsäure, da ersteres reducirt oder durch Umschütteln momentan oxydirt, zwei ganz verschiedene Spectra, letzteres dagegen nur reducirt ein Absorptionsband liefert.

Somit dürfte der Werth der Spectralanalyse zur Auffindung von Blut in gerichtlichen Fällen nicht im Mindesten beeinträchtigt sein.

Abbildungen in Farbendruck der Spectra von Purpurinschwefelsäure und andern Farbstoffen werden in Begleitung einer spätern grössern Arbeit erscheinen.

#### Nachschrift von E. Reichardt.

Herrn Dr. Gänge bin ich sehr dankbar, dass er so rasch das spectroskopische Verhalten der Purpurinschwefelsäure weiter verfolgte und stimme ich den Angaben desselben in allen Theilen bei, nur nicht in Bezug auf die hinfällig ausgesprochene Bedeutung des Verhaltens für gerichtliche Untersuchung. Bis jetzt hielt man das Auftreten der sog. Blutlinien im Spectralapparate für das untrügliche Zeichen der Anwesenheit von Blut, das kann nicht mehr der Fall sein, nachdem erwiesen wurde, dass auch alkalische Lösungen der Purpurinschwefelsäure höchst ähnliche Erscheinungen bieten. Ich habe dieses Verhalten sowohl in der warmen Lösung, wie auch in kalter, längere Zeit gestandener beobachtet, jedoch dann, so viel ich mich jetzt nach den interessanten Beobachtungen von Gänge, hinsichtlich des Verhaltens der Purpurinschwefelsäure gegen Schwefelalkalien erinnere, nur in den unteren, der Luft unzugänglichen Schichten der Flüssigkeit.

Sogleich im Anfange meiner Veröffentlichung bemerkte ich, dass ich darin Bezug nehme auf die fraglichen Spuren von Blutresten, wie sie dem Gerichtschemiker gewöhnlich zur Untersuchung vorliegen, während so ausgesprochene Blutmengen, die man direct zur spectralanalytischen Untersuchung gebrauchen kann, dem Chemiker fast nie übergeben werden. Bei solchen Spuren ist es meist nicht mehr möglich, die Blutlinien genau zu begrenzen, wenn nicht besonders genaue, gewöhnlich nicht gegebene Spectralapparate zur Hand sind. Unbedingt bildet aber nach den Angaben Gänge's ein Unterscheidungsmerkmal die bleibende Reaction des Blutes und die leicht vergängliche der Purpurinschwefelsäure.

D. 13/2. 76.

## Ueber den Alkaloïdgehalt des Schöllkrauts.

Von Mag. E. Masing in Dorpat.

Im Frühling des vergangenen Jahres (1874) wurde ich von Herrn Prof. Dragendorff veranlasst, eine fortlaufende Reihe von Untersuchungen des officinellen Schöllkrauts (Chelidonium majus) anzustellen, die sich über die ganze Entwicklungszeit dieser Pflanze ausdehnen sollte, um zu prüfen, welchen Einfluss die verschiedenen Vegetationsperioden derselben auf die Bildung, die Zu- und Abnahme ihrer Alkaloïde ausüben.

Von den beiden im Schöllkraut aufgefundenen Alkaloïden, dem Chelidonin und Chelerythrin (Sanguinarin) scheint das erstere vorzugsweise im gelben Milchsaft des Krautes, das letztere in grösserer Menge im röthlichen Milchsaft der Wurzel, ferner in den unreifen Schoten vorzukommen. Chelerythrin ist auch in einigen anderen Papaveraceen, so im rothen Milchsaft der Sanguinaria canadensis und in der Wurzel von Glaucium luteum aufgefunden worden. Ueber die chemischen Eigenschaften dieser Alkaloïde und ihre etwaigen genetischen Beziehungen zu einander ist bis jetzt nicht eben viel bekannt geworden, auch hat man bisher die pharmakologischen Wirkungen derselben keiner eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen; indessen kann man wohl voraussetzen, dass die medicinische Wirksamkeit des Schöllkrauts in engster Beziehung zu ihrem Alkaloïdgehalt steht.

Das Material für die in den Sommern 1874 — 75 ausgeführten Untersuchungen lieferte mir das an den Abhängen des hiesigen Domparks an schattigen Stellen in beträchtlicher Menge wildwachsende Kraut. Die feinzerschnittenen Stengel, Blätter und Blüthen einer grösseren Menge des frischen Krauts

wurden gemischt, 10 g. davon mit einem Gemisch von 25 C.C. angesäuertem Wasser und 75 C.C. Alkohol 12 Stunden auf dem Dampfbade digerirt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand durch Wasserzusatz wieder auf 100 C. C. gebracht. Die Wurzel und später die reifen Schoten wurden in gleicher Weise behandelt. In den meisten Fällen liessen die so hergestellten Flüssigkeiten sich leicht und klar filtriren; mitunter aber und namentlich kurz vor und während der beginnenden Fruchtbildung waren sie auch trübe und milchig (Eiweiss?) und konnten selbst durch mehrmalige Filtration kaum soweit geklärt werden, um beim Titriren die Endreaction mit einiger Sicherheit erkennen zu lassen; daher die in der Tabelle gelegentlich vorkommenden grösseren Schwankungen in den drei Controllbestimmungen. Zu jeder Analyse verbrauchte ich 25 C. C. dieser Flüssigkeiten und bestimmte den Alkaloïdgehalt durch Titriren mit der Mayer'schen Kalium-Quecksilberjodidlösung. Da die Concentration derselben für die Bestimmung so kleiner Alkaloïdmengen wie der vorliegenden zu stark ist und meist nur Bruchtheile von C. C. ergiebt, so habe ich die diesjährigen Analysen mit der auf 1/10 verdünnten Solution ausgeführt.

Die, wie aus der beigefügten Tabelle ersichtlich, in kurzen Zeiträumen auf einander folgenden Bestimmungen gestatteten natürlich keine Trennung der beiden Alkaloïde; es repräsentiren die betreffenden Rubriken daher nur die Gesammt-Alkaloïdmengen, die ich auf Chelidonin berechnet, in Procenten beigefügt habe. Der Fehler ist um so geringer, da die Aequivalente der beiden Alkaloïde nicht weit aus einander liegen. Für Chelidonin =  $C^{19}H^{17}N^3O^3$  berechnet es sich nach den bis jetzt ausgeführten Bestimmungen zu 335 für Chelerythrin =  $C^{19}H^{17}NO^4$  zu 223.\*) Unter der Voraussetzung, dass die aus saurer Lösung gefällte Chelidonin-Doppelverbindung  $C^{19}H^{18}N^3O^3I + HgI^2$  zusammengesetzt wäre, entspricht jeder C. C. der Mayer'schen Lösung 0,01675 g. Chelidonin.

<sup>\*)</sup> Nach Naschold wäre das Aequivalent des Chelerythrins = 297. Journ, f. pr. Chem. B. 106 p. 385.

Verbrauch an Mayer'scher Lösung in C.C. zur Best, des Alkaloïdgehaltes in je 25 C.C.

M. E. Masi	ng, Ueber den Alkalolugenati des Sont	
Mayers Solution 1/1. 1 C. C. = 0,01675 g. Chelidonin.	Knospen. Beginnende Blüthenbild. Die ersten ausgebildeten Früchte. Junges Kraut mit altem gemischt. Junges Kraut.	Mayers Solution 1/10.  1 C.C. = 0,001675 g. Chelidonin. Knospen. Knospen.
Alkaloïd . S. º/o.		
Schoten.		
Alkaloïd .0/0 .W .b ni	0,40 0,34 0,35 0,77 0,77 0,56 0,67 0,61 0,61 0,63	0,41 0,53 0,79 0,84 0,86
	0,6 0,5 0,5 1,1 1,1 1,0 1,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0	2,5,111 2,8,2,12 2,8,2,1,1
Wurzel,	0,6 0,53 0,53 0,56 1,1 1,15 1,05 0,9 0,9 0,9	0,0 0,111 0,0 7,13,0 0,0
Mα	0,65 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05	6,0 12,0 13,5 13,0
Alkaloïd .º/o. Mir	1,05 0,40 0,28 0,80 0,73 0,95 0,95 0,47 0,47	0,50 0,44 0,87 0,60 0,62
	1,6 0,6 0,45 0,45 1,18 1,18 1,18 1,18 0,06 0,06 0,06 0,08	13,55 13,55 13,00 10,00
Kraut.	0,000 0 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0 0,000 0 0,000 0 0 0	7,0 7,0 7,0 7,0 7,0
M	1,5 0,6 0,4 1,2 1,2 1,2 1,2 1,2 1,0 0,7 0,7 0,7 0,8 2	7, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9,
ttig- ehalt /o.	84,40 81,60 81,60 81,80 81,40 80,70 77,81 77,81 77,81 77,81 77,81 78,28 75,52 75,52	82,73 84,77 82,76 81,66 79,32
Feuchtig- keitsgehalt in %0.	85,00 85,10 85,10 85,10 88,40 83,20 83,47 87,61 86,52 86,52	86,98 85,68 88,25 87,05 85,58
Datum des Einsammelns.	1874. Mai 30. a., St.,  Juni 1.,  3.,  5.,  7.  20.,  Juli 4.,  Septbr. 17.,  24.,  0ctober 5.,  13.,	1875. Mai 1. a. St 5 9 13 17

", heiss u trocken. ",	8,4 0,56 """"""""""""""""""""""""""""""""""""	3,9 0,94 Altes Kraut, im bota- nischen Garten angepflanzt.	
	88 7.69 8.75 8.65 8.75 8.65 8.75 8.65 8.75 8.65 8.75 8.65 8.75	13,9 14,0 13,9 0,94	
0,37 0,44 0,44 0,78 0,78 0,93 0,87 0,87	0,72 0,69 0,67 0,58 0,51 0,62 0,62	0,67 0,62 0,52 1,09 0,73 0,55 0,55 0,55	
7.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	10,8 10,0 10,0 8,5 7,7 8,1 7,1	10,0 16,2 10,3 10,3 11,0 11,6 11,6	
6,55 112,0 114,5 10,0 10,0 10,0	10,7 10,7 10,3 8,9 8,0 10,3 10,3	9,9 16,2 16,2 10,9 10,0 11,5	
6,50 111,50 10,0 10,0 10,0 10,0	111,0 100,0 100,0 10,0 10,0 10,0 10,0 1	9,9 9,7 16,2 10,9 10,9 11,6	
0,39 0,46 0,46 0,46 0,39 0,40 0,30 0,38	0,39 0,44 0,444 0,35 0,35 0,35	0,35 0,39 0,70 0,30 0,30 0,36 0,36	
* \cdot \cdo	0,000,000,000,000,000,000,000,000,000,	2000 4 4 6 600 8 6	
4 ro ro o c ro o 4 ro 4 ro ro ro ro ro ro ro	07.00.074.04, 866.00.00.00.00.00.00.00.00.00.00.00.00.0	200 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	
100000040 500000000000000000000000000000	0,0,0,0,0,4,0,4 0,0,0,0,1,0,4	20,04,0 20,04,0 20,00,	
81,55 81,55 81,98 74,25 78,33 66,76 67,31 77,72	76,43 75,55 78,16 78,55 76,44 80,64 81,90	83,89 80,87 74,79 82,51 76,11	
86,75 81,72 81,72 84,13 84,13 85,31 80,35	84,64 83,78 86,88 85,82 86,28 86,28 84,64 85,53	91,34 90,89 89,97 82,23 89,88 87,58 87,58 88,81 88,81	
* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	2 2 2 2 2 2 2 2		
10.7. 13. 13. 25. 25. 28.	1.4.7. 10. 13. 19. 28.	6. 1. 12. 13. 14. 25. 25. 25. 25. 25. 25. 25. 25. 25. 25	
* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	Juli	August "" Septbr. ""	15*

Die Versuchsreihe 1874 zeigt ein merkliches Sinken des Alkaloïdgehalts während des Beginns der Blütheperiode und ein bedeutendes Steigen, nachdem einige Tage verflossen sind; dieselben Erscheinungen liessen auch die diesjährigen Untersuchungen zu Beginn der Blüthezeit hervortreten. Das junge im Herbst gesammelte Kraut giebt dagegen ein beinahe stetiges Zunehmen des Alkaloïdgehaltes zu erkennen.

Es lassen sich diese Vorgänge wohl am einfachsten erklären, wenn man die Alkaloïde als Vorläufer des Eiweisses auffasst und eine theilweise Umwandlung derselben in eiweissartige Substanzen annimmt. Letztere aber treten namentlich zur Zeit der Blüthe in bedeutender Menge auf, verbreiten sich schnell durch die ganze Pflanze und werden hauptsächlich in den Ovarien angesammelt und verbraucht.

Einen zweiten, zur Erklärung der Schwankungen des Alkaloïdgehaltes der Pflanze wichtigen Factor bilden die Witterungsbedingungen. Bei feuchtem, regnerischen Wetter bleibt die Production hinter der Consumtion zurück, man bemerkt ein Abnehmen des Alkaloïdgehaltes; bei trocknem, heissem und sonnigem Wetter dagegen halten sich Production und Consumtion fast das Gleichgewicht. Die Production überwiegt meist um ein weniges. Das Steigen und Fallen des Alkaloïdgehaltes tritt übrigens bei der Wurzel in stärkerem Grade hervor als beim Kraut, wie die Zahlen der Tabelle darthun.

Dass endlich ein reicher und sorgfältig gepflegter Boden die Alkaloïdproduction des Schöllkrauts wesentlich zu begünstigen scheint, ergiebt die — freilich nur an dem einzig vorhandenen Exemplar angestellte — Untersuchung der im hiesigen botanischen Garten cultivirten Pflanze. Der Alkaloïdgehalt der letzteren übertrifft in Blüthen, Schoten und Wurzel um etwa das Doppelte die um dieselbe Zeit in den entsprechenden Theilen der wildwachsenden Pflanze gefundene Alkaloïdmenge.

## Preisfrage der Hagen-Buchholz'schen Stiftung 1875.

"In den Auflösungen der bleichenden Chlorverbindungen ist eine niedere Säure des Chlors enthalten, allein wir wissen nicht, ob chlorige oder unterchlorige Säure. Die Frage ist auch schon wegen Isomerie der Producte quantitativ nicht zu lösen. Es wird eine Entscheidung über die Natur der Säure gewünscht und dabei namentlich auf die Versuche von Berzelius hingewiesen."

Es sind zwei Arbeiten eingegangen, die beide mit der silbernen Medaille und 30 M. Entschädigung für die Kosten belohnt wurden.

Der Verfasser der ersten Arbeit ist Herr Paul Caspari aus Berlin, z. Z. im Geschäft des Herrn Apotheker Metzner in Osterburg. Verfasser der zweiten Arbeit ist Herr Apotheker Leonhard Limpach aus Schweinfurt, z. Z. einjährig-freiwill. Militair-Pharmac. in Würzburg.

#### I. Arbeit.

Nach einer kurzen Einleitung, in welcher der Verfasser, die von ihm benutzten Werke aufführt, theilt er seine Arbeit in vier grosse Abschnitte ein:

Abschnitt I. Behandelt in zwei Paragraphen die Natur und Darstellung der unterchlorigen sowie der chlorigen Säure. Unterchlorige Säure bereitete Verfasser nach den Vorschriften von Graham-Otto und Gorup-Besanez und prüfte dann deren Reactionen, sowie auch die Eigenschaften und Reactionen selbst dargestellter unterchlorigsaurer Salze.

Ebenso stellte er sich chlorige Säure und ihre Salze nach verschiedenen Vorschriften dar und verfuhr damit wie bei der unterchlorigen Säure.

Abschnitt II. Giebt die Fabrikationsweise der Bleichverbindungen, darauf die verschiedenen bisher aufgestellten Ansichten über deren Zusammensetzung und zwar in vier Paragraphen.

§ 1. Ansicht der älteren Chemiker: Die Bleichverbindungen sind einfache Verbindungen des Chlors und einer Base.

- § 2. Ansicht Millons. Die Bleichverbindungen sind Superoxyde, in denen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist.
- § 3. Ansicht von Berzelius. Das bleichende Princip ist ein Körper, in dem die Base an eine Säure gebunden ist. Gleichzeitig mit dieser Säure muss sich eine dem Sauerstoffgehalt der Säure entsprechende Menge Chlorid bilden. Die in Frage kommende Säure ist chlorige Säure.
- § 4. Ansicht der neueren Chemiker. Folgen der Ansicht von Berzelius, behaupten aber, dass nicht chlorige, sondern unterchlorige Säure vorhanden sei.

Verfasser behandelt nun jede einzelne Ansicht recht gut kritisch und giebt zugleich die Resultate mehrerer von ihm ausgeführter Versuche an, wodurch er die Unrichtigkeit der beiden ersten Ansichten beweist. Er schliesst sich endlich der Ansicht der neueren Chemiker an und nimmt also an, dass die Bleichverbindungen aus unterchlorigsauren Salzen nebst entsprechenden Mengen Chlorid bestehen.

Das Vorhandensein von Chlorid sucht Verfasser experimental zu beweisen: Durch Einleiten von Chlor in Bleizuckerlösung erhält er nach einiger Zeit einen Niederschlag, der aus Bleichlorid und Bleisuperoxyd besteht. Den Vorgang erklärt er folgendermaassen:

$$2 \text{ Cl} + 2 \text{ PbO} = \text{PbCl} + \text{PbO}$$
. ClO

oder nach neuer Formel:

$$4 \text{ Cl} + 2 \text{ PbO} + \text{ PbCl}^2 + (\text{ClO})^2 \text{ Pb}.$$

Das unterchlorigsaure Bleioxyd ist ein sehr unbeständiger Körper, der schnell in Bleisuperoxyd und Chlor zerfällt.

PbO, 
$$ClO = PbO^2 + Cl$$

oder nach neuer Formel:

$$(ClO)^2 Pb = PbO^2 + 2Cl.$$

Beim Einleiten von Chlorgas im Bleizuckerlösung färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten gelbbraun (PbO, ClO) und wird zu gleicher Zeit getrübt, es scheidet sich Bleichlorid ab, wird aber durch die aufsteigenden Gasblasen in Suspension gehalten. Steht die mit Chlorgas gesättigte Flüssigkeit dann einige Zeit, so tritt die Zersetzung ein, Bleisuper-

oxyd lagert sich wie ein Spiegel am Boden und den Seiten der Flasche ab, während Chlorgas entweicht.

Ein ähnliches Resultat erhielt der Verfasser beim Behandeln einer Manganoxydulsalzlösung mit Chlor.

Abschnitt III. In den folgenden Paragraphen wird der Satz aufgestellt:

Durch Einleiten von Chlorgas in eine Salzlösung, welche eine Sauerstoffsäure hält, wird die Säure von der Base geschieden.

Es werden hier als Beispiele kohlensaure und phosphorsaure Salze angeführt und angegeben, dass aus diesen erst zweifach saure Salze und unterchlorigsaure Salze entstehen und dann erst freie unterchlorige Säure gebildet werde. Dann zeigt der Verfasser an zwei Beispielen, dass sich beim Einleiten von Chlor in Lösungen solcher Salze, deren Säuren keine sauren Verbindungen haben, fast sofort freie unterchlorige Säure nachweisen lässt.

Darauf geht Verfasser auf die Umwandlung der unterchlorigen Säure in Chlorsäure ein, führt mehrere Versuche, Zeit und Bedingungen festzustellen an, doch ergeben dieselben keine genauen Resultate.

Abschnitt IV. Ebenso documentirt derselbe durch quantitative Bestimmung des Chlors in Bleichverbindungen, dass auf diesem Wege die Wahrheit nicht zu erfahren sei. Endlich giebt er in folgenden fünf Sätzen die Schlüsse, die er aus seiner Arbeit zieht:

- 1) In den bleichenden Verbindungen ist unterchlorige Säure vorhanden.
- 2) Nach verschiedenen Umständen kommt die unterchlorige Säure frei oder gebunden vor.
- 3) Neben der unterchlorigen Säure bildet sich eine, deren Sauerstoffgehalt der Menge Chlorid entspricht.
- 4) Das Chlor behält diese ihm eigenthümliche Wirkung bei allen Salzen, welche mit einer Sauerstoffsäure gebildet sind, wenn auch häufig nur in stat. nasc.
- 5) Die Menge des verbrauchten Chlors ist stets wechselnd, von vielen Zufällen abhängig und nie genau zu bestimmen.

#### II. Arbeit.

In einer kurzen Einleitung erwähnt der Verfasser die Ansicht von Berzelius, darauf die der neueren Chemiker (unterchlorige Säure und Chlorid) und schliesslich die in neuester Zeit von verschiedenen Chemikern aufgestellte Ansicht, dass der Chlorkalk nicht ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat sei, sondern dass er aus Kalkhydrat, dessen eines Hydroxyl durch Chlor und dessen anderer Hydroxylwasserstoff durch Chlor ersetzt sei, bestehe und dass die Bildung des Chlorkalks nach folgender Gleichung vor sich gehe:

 $Ca \stackrel{OH}{\sim} + 2 Cl = Ca \stackrel{Cl}{\sim} + H^2 O.$ 

Im Folgenden stellt er Versuche an, die über die beiden letzteren Ansichten entscheiden sollen. Er leitet in eine Lösung von kohlensaurem Kali Chlor ein und beweist darauf durch Kolters Reagens,\*) dass unterchlorige Säure gebildet worden.

Ein gleiches Resultat erhält er beim Behandeln von Kalilauge mit Chlor und kommt daher zu dem Schlusse, dass die Bleichflüssigkeiten unterchlorigsaures Salz und Chlorid enthalten.

Darauf folgen Untersuchungen von bezogenem und von selbst dargestelltem Chlorkalk. In keiner Sorte kann Verfasser unterchlorige Säure nachweisen, sondern erhält beim Versetzen mit irgend einer Säure immer freies Chlor.

Dieses Verhalten, sowie auch die Thatsache, dass zwei Sorten Chlorkalk von gleichem Gehalt an wirksamen Chlor einen verschiedenen Gehalt an Chlorcalcium enthielten, bestimmt den Verfasser zur Annahme der Ansicht, dass dem Chlorkalk die Formel CaOCl<sup>2</sup> zukomme. Zum Schluss wird nochmals resumirt:

- 1) Die Bleichflüssigkeiten enthalten unterchlorigsaures Salz und Chlorid.
- 2) Der Chlorkalk ist Kalkhydrat, dessen eines Hydroxyl und dessen zweiter Hydroxylwasserstoff durch Chlor ersetzt sind. (CaCO-Cl).

<sup>\*)</sup> Unterchlorige Säure mit Quecksilber geschüttelt scheidet unlösliches braunes Quecksilberoxychlorid ab.

## Ein Beitrag zu den Reactionen der Pslanzengiste. Von O. Pape, d. Z. in Giessen.

Die seit einer Reihe von Jahren angewandten concentrirten Säuren zur individuellen Erkennung der Alkaloïde und Glucoside haben bei ihrer Anwendung auf besagte Körper den Nachtheil, Farbenreactionen hervorzurufen, welche an grosser Unbeständigkeit leiden. Der Grund hiervon liegt in der complicirten Structur der Alkaloïde, welche durch den Effect der concentrirten Säuren eine tiefgehende und rasche Zersetzung erleiden. Letztere kann unter Zuziehung des Stärkekörpers (Amylum Tritici) einigermaassen bei einem grossen Theil der Alkaloïde verhindert werden.

Digitalin, die hellgelbe nicht krystallinische Form, welche in den Apotheken und Chemikalienhandlungen gebräuchlich ist, verrieben mit der zehnfachen Menge Stärke zeigt folgende Reactionen: Durch einige Tropfen concentrirte H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup>, so viel dass die Masse Breiconsistenz behält, wird der Stärkekörper schwarzbraun, fügt man dann einige Tropfen HNO<sup>3</sup> hinzu und agitirt mit einem Glasstäbchen, so erscheint durch Schlemmen mit H<sup>2</sup>O der Stärkekörper als tiefgrüne Masse.

Bei Anwendung von Rohrzucker erscheinen dieselben Reactionen, nur geht durch das Hinzufügen von H<sup>2</sup>O der grüne Körper leicht in Lösung und verschwindet so dem Auge. Beide Reactionen sind zur Erkennung sehr geeignet.

Digitalinum crystallisatum purum mit der zehnfachen Menge Stärke gemengt zeigt nachstehende Reactionen: Einige Tropfen  $\mathrm{H}^2$  SO<sup>4</sup> rufen eine dunkelbraune Farbe hervor. Durch  $\mathrm{H}\mathrm{N}\mathrm{O}^3$  und endliches Schlemmen mit  $\mathrm{H}^2\mathrm{O}$  bleibt ein mattgrüner Stärkekörper zurück.

Dieselbe Menge Digitalinum crystallisatum mit Rohrzucker zerrieben, zeigt folgende Farbereactionen: Dünn vertheilte Schichten erscheinen durch  $\mathrm{H}^2$   $\mathrm{SO}^4$  zuerst gelb, darauf orange; durch Agitiren endlich tief braun. Durch Hinzufügen von  $\mathrm{H}^2\mathrm{O}$  ist leider nicht immer eine grüne Reaction zu beobachten, da der Körper in Wasser löslich ist und verschwindet.

Stärke- wie Rohrzucker-Reactionen sind indessen beide charakteristisch. Digitalinum erystallisatum mit der gleichen Menge Stärke und H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> braun gefärbt, lässt auch durch HCl und endlich H<sup>2</sup>O eine grüne Masse erscheinen. Das gelbe, nicht krystallinische Digitalin zeigt bei derselben Anwendung der Stärke, H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup>, dann HCl, nicht vielleicht erst HCl und dann H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup>, was eine stürmische Chlorwasserstoffentwickelung zur Folge hätte, die nämlichen Reactionen, wie Digitalinum purum, nur tritt beim gelben Digitalin nach der Hinzufügung des Wassers der grüne Körper intensiver auf.

Veratrin mit der zehnfachen Menge Stärke gemengt und einigen Tropfen H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> versetzt, erscheint braungelb, durch Umrühren vermittelst eines Glasstabes braunroth. Durch HNO<sup>3</sup> und hierauf H<sup>2</sup>O wird der Stärkekörper gelb. Morphin erleidet in der Stärkemischung 1:10 durch H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> keine Veränderung, welche durch Färbung sich zeigte; setzt man aber hierauf einige Tropfen HNO<sup>3</sup> hinzu und agitirt, so wird der Stärkekörper schön orangefarbig. Veratrin - wie Morphinreaction sind durch ihre ausgesprochenen Farben leicht zu erkennen.

Es lässt sich die Stärke ferner anwenden bei Codein, Narcotin, Narcein, Brucin, nicht bei Strychnin, mit denselben Säuren.

Bei angeführten Reactionen wurden die Säuren in concentrirter Form, und die Alkaloïde mit denselben im trocknen Zustande in einem Porzellanmörser zusammengebracht.

### Mittheilungen aus dem Laboratorium

von E. Reichardt.

Der rohe Schellack und eine neue, darin enthaltene, stickstoffreiche Säure;

von Dr. J. Hertz, Assistenten an der Versuchsstation zu Jena.

Die nachstehende Arbeit wurde durch eine Sendung des Herrn Hofapotheker Koeppen in Rudolstadt veranlasst. Der ebendaselbst wohnende Consul Damm, welcher längere Jahre in Mexico lebte, hatte ersterem ein Stück Gummiharz übergeben nebst folgendem Begleitschreiben:

"Beigehend behändige ich Ihnen ein Stück Goma de Sonora oder wie die Indianer sagen "Arré" eine Gummiart, die uns von den an den Grenzen zwischen Chihuahua und Sonora im Gebirge wohnenden Indianerstämmen zu Markte gebracht wird und seit undenklichen Zeiten bei den Mexikanern als Medicament sehr gesucht ist. Man macht durch einfaches Zerkochen in klarem Wasser warmen Thee und dann auch durch langsames Auflösen in kaltem Wasser und Zusatz von Zucker eine Art Limonade. Frauen und Mädchen nehmen den Gummi pulverisirt ein bei Blutstockungen und Herzklopfen, ferner wird es mit Gerstenschleim versetzt bei Brustoder Lungenkrankheiten gebraucht und ist anerkannt sehr lindernd bei Schleimkrankheiten. Ich glaube Ihnen einen Gefallen zu thun, wenn ich Sie auf diese in Deutschland wahrscheinlich noch unbekannte Gummispecies aufmerksam mache und Ihnen das Stück zu Experimenten und Analysen iiherlasse etc "

Herr Professor Reichardt war so freundlich, mir diese Arbeit zu übertragen, deren Resultat ich im Folgenden vorlege.

Ueber Gummi de Sonora schrieb J. Leon Soubeiran schon 1856.\*)

"Mit dem Namen Tzinacancuitlatl bezeichnen die alten Mexikaner eine Substanz, welche wir unter dem Namen Gummi de Sonora von Leonardo Oliva, Professor an der Universität Guadalajara erhielten und welche sich in der Provinz Sonora an einem Baume findet, der Tzinacancuitlaquahuitl (Mimosa coccifera) genannt wird. Es ist dies eine Art Gummi laccae, welches von einer Coccus-Art erzeugt wird, die an den Zweigen dieses Baumes lebt und eine der Cochenille ähnliche rothe Farbe hat, übrigens viel kleiner ist. Das Sonora-Gummi erscheint in Stücken von verschiedener Form und Grösse, meistens aber von grobwürfeligem Aussehen, es ist zerbrechlich; seine Oberfläche ist matt jedoch mit Aus-

<sup>\*)</sup> Buchners Repert. 1. 1856. Heft 1. pag. 32.

nahme frischer Bruchflächen, welche stark glänzend sind; es zeigt eine grosse Zahl unregelmässiger Zellen, worin sich vollkommen ausgetrocknete Larven oder Insecten befinden. Sein Geschmack ist adstringirend und bitter; es besitzt eine gelblichbraune oder bräunliche Farbe, welche an allen Punkten der Oberfläche nicht gleichartig ist; die Zellen erscheinen dunkler durch die Gegenwart von Coccus in ihrem Innern, welche, wie schon erwähnt, dunkelrothbraun sind; es ist schwerer als Wasser. Das Sonora-Gummi wird nach Oliva als nicht adstringirendes Mittel angewendet, ferner gebraucht man es, was wenig bekannt sein wird, mit einigen Vortheilen in Mexico gegen Diarrhoe und gegen gewisse chronische Gebärmutterflüsse."

Das vorliegende Gummiharz bestand aus einer ca. 2 Centimeter Durchmesser habenden runden Stange, die aussen zusammengebackene gelblichbraune Körner, im Innern eine mehr homogene braune Masse zeigt. In der Kälte war es hart und spröde, beim Erwärmen weich, knetbar und klebend. Beim Zerstossen zeigten sich Holzstückchen und Blätterrestchen sowie auch unter dem Mikroskope Flügeldecken kleiner Insecten. Auf Platinblech erhitzt verbrannte eine Probe unter Entwickelung empyreumatischer Dämpfe, die sich denen von verbranntem Schellack ähnlich zeigten. Beim Kauen färbte die Substanz den Speichel intensiv roth und zeigte zugleich scharf sauren Geschmack.

Nach Oken wird der rohe Schellack in Ostindien, bevor er in den Handel kommt, mit heissem Wasser abgebrüht und die saure rothe Flüssigkeit weggegossen.

Husemann giebt in dem neuesten Werke "Die Pflanzenstoffe" S. 1109 Folgendes an:

Der Gummilack schwitzt nach dem Stiche der Lackschildlaus, Coccus Lacca, aus den Zweigen des auf den Molukken einheimischen Croton Cocciferum, auch wohl aus den Zweigen einiger ostindischen Ficus-, Acacia- und Zizyphus-Arten aus und bildet zunächst den Stangen- oder Stocklack des Handels, aus dem weiter durch Ablösen von den Zweigen und Entfernung des meisten Farbstoffs durch Auskochen mit sodahaltigem Wasser der Körnerlack und endlich durch Schmelzen und Durchseihen von diesem der Schellack gewonnen wird. Der durch Eindampfen des heissen wässerigen Auszugs des Stocklacks erhaltene Farbstoff, der etwa 10 % derselben ausmacht, ist der sogenannte Lac-Dye, eine zum Scharlach - und Carmoisinrothfärben verwendete Substanz."

Der rohe ostindische Schellack giebt daher an Wasser nichts mehr ab. Das hier vorliegende mexikanische Product gab jedoch an Wasser eine rothgefärbte saure Substanz.

Wurde die feingepulverte Substanz wiederholt mit Wasser ausgekocht und zwar so oft, als noch ein gefärbtes Filtrat entstand, so erweichte die Masse und ballte zu einem zähen, klebrigen Kuchen zusammen, der nach dem Erkalten wieder hart und spröde war. 50,0 g. der ursprünglichen Substanz wogen nach dem Auskochen mit Wasser nur noch 47,0 g., mithin waren 3,0 g. =  $6.0 \, \%$  in Lösung gegangen. Der Rückstand wurde darauf mit Alkohol längere Zeit digerirt, wodurch er ca. zur Hälfte in Lösung ging. Die filtrirte, klare, gelblichbraune Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten einen klaren, durchsichtigen, spröden Rückstand, welcher alle Eigenschaften eines guten, gereinigten Schellacks zeigte. Der in Wasser und Alkohol unlösliche Rückstand löste sich in kochender Kalilauge bis auf die Verunreinigungen von Holzrestchen, Flügeldecken, Sand etc. vollständig mit schön rother Farbe auf. Durch Säuren wurde diese Lösung anfangs farblos, dann schied sich ein gelblich weisses Harz, theilweise in Aether löslich aus. Alles dieses stimmt mit Schellack überein, wesshalb die Untersuchung sofort auf die noch nicht bekannte, in Wasser lösliche Säure gelenkt wurde.

### Wässerige Lösung.

Die schön roth gefärbte wässerige Lösung reagirte stark sauer. Beim Eindampfen auf dem Wasserdampfbade schieden sich Krusten aus, die grösstentheils roth, theilweise aber auch fast farblos erschienen, so dass neben dem Farbstoff ein anderer Körper vorhanden zu sein schien, Die Trennung gelang durch Bleiacetat, indem dieses wohl den Farbstoff, nicht aber die Säure fällt. Die wässerige Lösung wurde so lange mit Bleiacetatlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, darauf filtrirt. Auf dem Filter blieb ein violettrother Rückstand, die ablaufende Flüssigkeit war farblos und klar. Das Blei wurde mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und das Filtrat zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs zum Sieden erhitzt, dann auf dem Wasserdampfbade eingedampft. Nachdem ohngefähr vier Fünftel des Wassers verdunstet waren, zeigten sich kleine, schuppige Krystalle, wesshalb die Flüssigkeit nun kalt gestellt wurde. Die später von den Krystallen erhaltene Mutterlauge ergab bei weiterem Eindampfen noch Krystalle, letztere wurden dann ohne Anwendung von Wärme auf einer porösen Thonplatte getrocknet.

#### Farbstoff.

Um den durch Bleiacetat gefällten Farbstoff rein zu erhalten, wurde der Niederschlag in Wasser vertheilt und längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vom Bleisulfid abfiltrirte Flüssigkeit war schön roth gefärbt. Nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen bis zum Sieden wurde auf dem Wasserdampfbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand zerrieben.

Der so erhaltene Farbstoff löst sich in Wasser leicht und klar mit rother Farbe auf, ist jedoch auf keine Weise krystallinisch zu erhalten. In Alkohol und Aether ist er fast unlöslich.

Die wässerige Lösung reagirte stark sauer; Bleiacetat, sowie auch Kalkwasser fällen ihn vollständig aus. Eine weitere Untersuchung war der geringen Menge des zu Gebote stehenden Materials wegen nicht möglich und behalte ich mir dieselbe noch vor.

### Krystallisirte Säure.

Die oben erhaltenen Krystalle stellen kleine Schuppen dar, gelblich gefärbt und von seidenartigem Glanze. In kal-

tem Wasser waren sie ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich, in verdünntem heissen Weingeist sehr schwer löslich, in absolutem Alkohol und Aether vollkommen unlöslich. Beim Kochen mit Weingeist lösten sich die Krystalle, schieden sich aber beim Erkalten als weisser pulveriger Niederschlag wieder aus und wurde dieses Verhalten benutzt, die Substanz völlig farblos zu erhalten. Der weisse pulverige in Wasser gelöste Niederschlag gab beim Eindampfen der Lösung wieder die obigen Krystalle, doch waren dieselben jetzt blendend weiss. Die Krystalle verbrannten auf Platinblech erhitzt vollständig unter Verbreitung eines empyreumatischen Geruches, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, sie waren also frei von feuerbeständigen unorganischen Substanzen. Eine Prüfung auf Phosphor und Schwefel ergab deren Abwesenheit, dagegen bewiesen wiederholte Versuche durch Glühen mit Natronkalk oder Natrium die Verbindung als sehr stickstoffreich.

Mit Natronlauge erwärmt entwickelte sich kein Ammoniak, so dass weder eine derartige Verbindung vorliegen konnte, noch eine leichtere Zersetzung der Stickstoffverbindung eintrat.

### Bestimmungen des Stickstoffs.

I. 0,2685 g. Substanz wurden mit Natronkalk verbrannt, das gebildete Ammoniak in HCl aufgefangen und als Pt  $(NH^4)^2$  Cl<sup>6</sup> bestimmt; es wurden erhalten = 0,672 g. Pt  $(NH^4)^2$  Cl<sup>6</sup> entsprechend = 0,04218 N = 15,70 % N.

H. 0,1335 g. Substanz in gleicher Weise behandelt gaben: 0,333 Pt  $(NH^4)^2$  Cl<sup>6</sup> = 0,0209 N = 15,65  $^0$ /<sub>0</sub> N.

## Elementaranalyse der Krystalle.

Zuerst wurde die Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, aber bei dieser Methode wurden so sehr von einander abweichende Resultate erhalten, dass schliesslich zur Verbrennung mit Bleichromat nebst vorgelegtem Kupfer gegriffen wurde. Auf diese Weise wurden sofort gut unter einander stimmende Analysen erhalten:

I. 0,51 g. Substanz gaben: 0,355 g. Wasser = 0,0394 H = 7,72  $^{\rm o}/_{\rm o}$  H. 0,759 g. Kohlensäure = 0,2072 C = 40,59  $^{\rm o}/_{\rm o}$  C.

II. 0,445 g. Substanz gaben: 0,31 g. Wasser = 0,03444 H = 7,76 %  $_0$  H. 0,662 g. Kohlensäure = 0,18 C = 40,44 % C.

Die gefundene procentische Zusammensetzung:

	-			0
	I.	II.	III.	IV.
C.	<del></del>		40,44	40,59
H.	_	·	7,76	7,72
N.	15,70	15,65		
0.	/		· · ·	

entspricht der Formel C3 H7 NO2.

Landard and a drive		210 .		
Berechnet.		*	Gefunden.	
	I.	II.	III.	IV.
C = 40,45	· —		40,44	40,59
H = 7.87		. —	7,76	7,72
N = 15,73	15,70	15,65	- 1 <del></del>	
0 = 35,95		-	<u></u>	
100,00.				

Salze der Säure.

Nachdem auf diese Weise die empyrische Formel der Krystalle =  $\mathbb{C}^3$  H $^7$  NO $^2$  gefunden war, wurde zur Darstellung von Salzen geschritten.

1) Barytsalz. Eine Lösung der Krystalle in Wasser wurde bis zum Sieden erhitzt, darauf reines Baryumcarbonat hinzugefügt und längere Zeit digerirt. Unter Entweichen von Kohlensäure fand die gegenseitige Einwirkung statt. Flüssigkeit reagirte jetzt vollkommen neutral, sie wurde vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirt, der Rückstand gut mit Wasser ausgewaschen und die vereinigten Filtrate abgedampft. Trotzdem, dass diese Operation mit der grössten Vorsicht ausgeführt und von Zeit zu Zeit unterbrochen wurde, war es doch nicht möglich das Salz krystallinisch zu erhalten. Es wurde deshalb zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die klare Lösung unter der Luftpumpe verdunstet, aber auch so konnten keine Krystalle erhalten werden, sondern es blieb nach dem völligen Verdunsten ein unkrystallinischer Rückstand, der beim Zerreiben ein fast rein weisses Pulver lieferte. Dieses Barytsalz ist leicht in Wasser löslich, in Alkohol dagegen vollständig unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt neutral, absoluter Alkohol fällt aus ihr das Salz als gallertartige Masse. Der Barytgehalt des Salzes wurde auf zweifache Weise bestimmt, als Baryumsulfat durch Fällen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung mittelst Schwefelsäure und als Baryumcarbonat durch Glühen des Salzes.

I. 0,466 g. Substanz gaben: 0,347 g. S04 Ba = 0,228 Ba0 = 43,80  $^{\circ}/_{0}$  Ba.

II. 0,285 g. Substanz gaben: 0,212 g.  $S\Theta^4$  Ba $\Theta = 0,1392$  Ba $\Theta = 43.74$   $\Theta_0$  Ba.

0,4035 g. Substanz gaben: 0,2535 g.  $\Theta^3$  Ba = 0,19688 Ba $\Theta$  = 43,68% a.

### Elementaranalyse des Barytsalzes.

I. 0,352 g. Substanz mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben.

0,126 g. Wasser = 0,014 H = 3,98 % H. 0,248 g. Kohlensäure = 0,06763 C = 19,20 % C. Hierzu die auf das zurückbleibende  $60^3$  Ba berechnete Menge = 3,80 % C. = 23,00 % C.

II: 0,243 g. Substanz mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer ver

brannt gaben:

0,086 g. Wasser = 0,0095 H = 3,90 % H. 0,180 g. Kohlensäure = 0,04909 C = 20,20 % C. Hierzu die auf das zurückbleibende  $CO^3$  Ba berechnete Menge = 2,63 % C. = 22,83 % C.

Diese Resultate entsprechen der Formel (C<sup>3</sup> H<sup>6</sup> NO<sup>2</sup>)<sup>2</sup> Ba.

Berechnet. Gefunden. I. II. III. IV. 23,06 22,83 C = 23.03H = 3.833,90 3,98 N = 8.940 = 20.44Ba = 43.7643,80 43,74 43,68

2) Silbers alz. Frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Silberoxyd wurde mit einer wässerigen Lösung der Krystalle digerirt, bis die Flüssigkeit eine neutrale Reaction zeigte, dann vom überschüssigen Silberoxyd abfiltrirt. Das unter der Luftpumpe vor Licht geschützte Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten der Flüssigkeit das Silbersalz in gelblich weissen Warzen. Dieses Salz löst sich sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser leicht zu einer farblosen klaren Flüssigkeit auf. Die Lösung reagirt neutral, am Lichte setzt sie nach einiger Zeit reducirtes Silber ab.

Die wässerige Lösung mit Salpetersäure angesäuert und das Silber durch Chlorwasserstoffsäure als Ag Cl gefällt ergab:

I. 0,1865 g. Substanz gaben: 0,136 g. Ag Cl = '0,10235 Ag = 54,87  $^{9}$ /<sub>0</sub> Ag.

II. 0,178 g. Substanz gaben: 0,130 g. Ag Cl = 0,0978 Ag = 54,94.% Ag.

Die Formel C<sup>3</sup> H<sup>6</sup> NO<sup>2</sup> Ag verlangt:

Berechnet. Gefunden. I. II. Ag = 
$$55,10^{-0}/_{0}$$
 54,87 54,94

3) Natronsalz. Eine concentrirte Lösung der Säure wurde mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt, darauf auf dem Wasserdampfbade eingedampft. Als die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volum eingedunstet war, zeigten sich kleine Krystalle, die jedoch bei weiter fortgesetztem Verdunsten wieder verschwanden und sich auch nach längerem Stehen nicht wieder bildeten. Es wurde desshalb der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen und über Schwefelsäure gestellt. Nach einigen Tagen hatte sich eine kleine Menge von Krystallen ausgeschieden, die nach Entfernung der Mutterlauge auf Fliesspapier getrocknet wurden. Das erhaltene Natronsalz war in farblosen, wasserklaren, sechsseitigen Tafeln krystallisirt.

Eine Probe davon schmolz beim Erhitzen auf 100° C., es trat Wasser auf und schliesslich hinterblieb ein trockener, pulveriger, weisser Rückstand. Das Salz enthielt demnach Krystallwasser und wurde desshalb zuerst dieses und dann der Natriumgehalt bestimmt.

0,106 g. Substanz verloren bei 100° C., zuletzt bei 110° C. 0,052 g. = 49,10% Wasser.

Der bei der Wasserbestimmung gebliebene Rückstand wurde geglüht und dann als  $CO^3$  Na² gewogen, sein Gewicht betrug = 0,0265 g. = 10,6% Na. Die Formel  $C^3H^6NO^2$  Na + 6 $OH^2$  verlangt:

Berechnet.		met.	Gefunden
$\Theta$ H <sup>2</sup>	=	49,31	49,10
Na	_	10,50	10,60.

Kalksalz. Reines Calciumcarbonat wurde so lange mit einer Lösung der Säure digerirt, bis die Flüssigkeit neutral reagirte. Die filtrirte Lösung gab jedoch keine Krystalle, dann zur Trockne verdunstet einen gelblichen Rückstand, welcher erst bei 120°C. Wasser abgab.

0,527 g. Substanz verloren bei dem Erhitzen auf 120° C. 0,04 g. Wasser = 7,5 Proc.

Der bei der Wasserbestimmung gebliebene Rückstand wurde zuerst gelinde, dann eine Viertelstunde im Gebläsefeuer geglüht und hinterliess 0,126 g.  $\text{GaO} = 17,07\,^{\circ}/_{\circ}$  Ca. Die Formel ( $\text{C}^3 \text{ H}^6 \text{ NO}^2$ ) $^2 \text{ Ca} + \text{H}^2 \text{ O} \text{ verlangt:}$ 

Berechnet.	Gefunden.
$OH^2 = 7,60$	7,50
Ca = 17.09	17.07

Eigenschaften der Säure.

Die Säure krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Schuppen, die sich leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser lösen. In verdünntem Weingeist ist sie schwerlöslich, in absolutem Alkohol sowie in Aether vollkommen unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und etwas zusammenziehend. Mit Metalloxyden bildet sie Salze, von denen das Silber und Natriumsalz krystallisirt erhalten wurden. Die Salze sind sämmtlich leicht löslich in Wasser, ihre wässerigen Lösungen reagiren neutral. Die Säure ist einbasisch.

Beim Erhitzen mit Natronlauge entweicht kein Ammoniak sondern erst beim Glühen mit Natronkalk.

Die Säure schmilzt bei 195° C., bei höherer Temperatur verkohlt sie, ohne zu sublimiren. Die auch durch die Salze

erwiesene Formel ist = C<sup>3</sup> H<sup>7</sup> NO<sup>2</sup>. An Salzen wurden bestimmt:

Das Barytsalz =  $(\mathbb{C}^3 \text{ H}^6 \text{ NO}^2)^2 \text{ Ba}$ , das Silbersalz =  $\mathbb{C}^3 \text{ H}^6 \text{ NO}^2 \text{ Ag}$ , das Natronsalz =  $\mathbb{C}^3 \text{ H}^6 \text{ NO}^2 \text{ Na} + 60 \text{ H}^2$ , das Kalksalz =  $(\mathbb{C}^3 \text{ H}^6 \text{ NO}^2) \text{ Ca} + \mathbb{H}^2 \text{ O}$ .

### Constitution der Isomeren der Formel.

Die Formel dieser Säure, welche ich wegen ihrer nahen Stellung zu Sarkosin und als thierisches Product Sarkosinsäure nennen will, ist isomer der des Alanin, Sarkosin, Lactamid und Urethan. Vergleicht man diese Verbindungen unter einander, so findet man für dieselben folgende characteristische Eigenschaften.

### a) Alanin.\*)

Das Alanin krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Prismen, die sehr hart sind und zwischen den Zähnen knirschen. Es löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in  $80\,^0/_0$  Alkohol, in Aether ist es völlig unlöslich. Die wässerige Lösung schmeckt sehr süss, reagirt neutral und giebt mit keinem der gewöhnlichen Reagentien einen Niederschlag. Beim Erhitzen auf 200° C. sublimirt es in feinen, schneeartigen Krystallen.

Durch siedende Säuren wird das Alanin nicht verändert, selbst siedende conc. Schwefelsäure schwärzt es nicht, auch wird keine Entwickelung von SO<sup>2</sup> wahrgenommen. Beim Abdampfen mit Kalilauge entwickelt sich erst Ammoniak, wenn alles Wasser ausgetrieben worden ist, zugleich entwickelt sich Wasserstoff.

Beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in wässerige Alaninlösung wird das Alanin unter Entwickelung von Stickstoffgas in Milchsäure übergeführt. Mit Metalloxyden geht das Alanin ebenfalls Verbindungen ein, dieselben sind theil-

<sup>\*)</sup> Strecker, Ann. d. Chem. u. Pharmac. LXXV. pag. 27. Journ. f. pract. Chem. L. pag. 87. Pharm. Centrlbl. 1850. pag. 785. Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1850. pag. 382.

weis krystallinisch, sie reagiren alle sauer. Das Alanin ist anzusehen als eine Amidopropionsäure:

#### b) Sarkosin.

Das Sarkosin krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Krystallen, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen. Die wässerige Lösung schmeckt süss, etwas metallisch und reagirt vollkommen neutral. Das Sarkosin bleibt beim Erhitzen bis auf 100° C. völlig unverändert, bei etwas höherer Temperatur sublimirt es in schönen Krystallen.

Gegen Metalloxyd verhält es sich vollständig indifferent, mit Säuren giebt es sehr schön krystallisirende Verbindungen.

Beim Einleiten von Stickoxyd in salpetersaures Sarkosin werden Säuren gebildet, unter denen Glycolsäure zu sein scheint, Milchsäure entsteht nicht.\*)

Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt sich Methylamin.\*\*)

Nach Volhard\*\*\*) ist das Sarkosin anzusehen als Essigsäure, in welcher 1 Atom H durch Methylamin ersetzt ist:

$$\begin{array}{ccccc} CH^3 & & & & & & & & & & \\ C & \Theta & & & & & & & & \\ C & \Theta & & & & & & & \\ \Theta H & & & & & & & \\ Essigsäure. & & & & & & \\ \end{array}$$

#### c) Lactamid.

Das Lactamid bildet farblose bei 74° schmelzende Krystalle, es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wäs-

<sup>\*)</sup> Borszizow Chem. Centrbl. 1862. 768.

<sup>\*\*)</sup> Dessaignes Compt. rend. 41, 1285.

<sup>\*\*\*)</sup> Volhard Annal. d. Chem. B. 123. pag. 261.

serige Lösung reagirt völlig neutral. Sowohl gegen Metalloxyde als auch gegen Säuren verhält es sich indifferent. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien zerfällt es in Milchsäure und Ammoniak. Es steht zur Milchsäure in demselben Verhältniss wie Acetamid zur Essigsäure.

## d) Urethan.

Diese Verbindung ist krystallinisch, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, sie schmilzt bei 100° C., bei höherer Temperatur ist sie unzersetzt flüchtig. Bei der Behandlung mit Alkalien zerfällt das Urethan in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylalkohol. Es ist anzusehen als der Aethyläther der Carbaminsäure.

Zieht man nun aus obigen Angaben einen Vergleich zwischen diesen bisher bekannten isomeren Verbindungen, so ergiebt sich, dass Urethan und Lactamid durch ihr indifferentes Verhalten gegen Metalloxyde und Säuren sich schon wesentlich von Sarkosin und Alanin unterscheiden.

Unter sich unterscheiden sich Urethan und Lactamid:

Lactamid zersetzt sich beim Erhitzen, während Urethan unzersetzt flüchtig ist; ferner unterscheidet sie ihr verschiedenes Verhalten beim Erhitzen mit Alkalien; Lactamid liefert hierbei Milchsäure und Ammoniak, wodurch seine nahe Beziehung zur Milchsäure bewiesen wird, während Urethan in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylalkohol zerfällt und sich hierdurch als den Aethyläther der Carbaminsäure ausweist.

Sarkosin und Alanin unterscheiden sich wieder scharf in ihrem Verhalten gegen Metalloxyde: Sarkosin verbindet sich

nur mit Säuren und verhält sich Metalloxyden gegenüber indifferent, Alanin dagegen zeigt Metalloxyden gegenüber die Eigenschaften einer schwachen Säure (seine Metallverbindungen reagiren alkalisch), verbindet sich aber auch mit Säuren, characterisirt sich also als eine wirkliche Amidosäure, während dem Sarkosin dieser Charakter wohl zu bestreiten sein dürfte, wenn auch derselbe nach Volhard's Darstellung aus Chloressigsäure und Methylamin kaum ein anderer sein kann. Dem Sarkosin fehlen nämlich die Eigenschaften der Amidosäuren. Amidosäuren geben beim Behandeln mit Salpetrigsäureanhydrid unter Entweichen von Stickgas ihre ursprüngliche Säure. Sieht man nun Sarkosin als eine Methylamidoessigsäure an, so sollte man die Rückbildung der Essigsäure erwarten können, statt dessen bildet sich aber, wie es scheint, ein Gemisch von Säuren, worunter Glycolsäure nachgewiesen sein soll. Ferner fehlen dem Sarkosin vollständig die Eigenschaften einer Säure, da es wohl mit Säuren, nicht aber mit Metalloxyden Verbindungen eingeht. Hierdurch scheint die Amidosäure-Constitution des Sarkosins sehr in Frage gestellt, ebenso auch seine directe Beziehung zur Essigsäure.

Alanin liefert sonderbarer Weise mit Salpetrigsäureanhydrid nicht Propionsäure, von welcher es sich doch unzweifelhaft ableitet, sondern Milchsäure; doch dürfte diese Abweichung wohl in der leichten Ueberführbarkeit der Propionsäure in Milchsäure zu suchen und zu erklären sein.

Die Entwickelung von Ammoniak beim Glühen mit Natronkalk unterscheidet das Alanin weiter vom Sarkosin, welches letztere bei gleicher Behandlung Methylamin liefert und sich also als eine Methylamin-Verbindung characterisirt. Dieses Verhalten beweist auch wieder, dass das Sarkosin vom zweifachen Kohlenstoff, das Alanin dagegen vom dreifachen Kohlenstoff abzuleiten ist.

Wir erhalten also für diese vier isomeren Verbindungen nach der bisherigen Annahme folgende Constitutionen,

#### Constitution der Sarkosinsäure.

Schon die soeben gegebene Zusammenstellung der Eigenschaften der früher bekannten vier isomeren Verbindungen zeigt, dass die Sarkosinsäure mit Lactamid und Urethan nichts gemein hat, wie die procentische Zusammensetzung, dagegen sich dem Sarkosin und Alanin näher stellt.

Nach der bisherigen Annahme sind diese beiden letzteren Substanzen als Amidosäuren aufzufassen, welche Ansicht hinsichtlich des Alanin durch Bildung und Eigenschaften desselben als richtig bewiesen ist. Dagegen lässt sich, wie ich schon oben angegeben, hinsichtlich des Sarkosins viel gegen diese Auffassung einwenden.

Ein Vergleich zwischen Sarkosin und Sarkosinsäure zeigt, dass beide sehr verschieden von einander sind; denn die Sarkosinsäure zeigt alle Eigenschaften einer wirklichen Säure, während das Sarkosin eine schwache Base ist. Mit Natronkalk erhitzt entwickelt das letztere Methylamin, leitet sich also vom zweifachen Kohlenstoff ab, das erstere Ammoniak leitet sich daher vom dreifachen Kohlenstoff ab.

Um den Vergleich vollständig ziehen zu können, war es nöthig das Verhalten der Sarkosinsäure gegen Säuren zu prüfen:

Die in Wasser gelöste Substanz gab mit HCl versetzt beim Verdunsten schöne, wasserhelle, nadelförmige Krystalle, welche, nachdem sie durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt waren, sich als eine Verbindung der beiden Säuren erwiesen. Zur quantitativen Untersuchung genügte die Menge der erhaltenen Ausbeute nicht.

Ein Gleiches war der Fall bei Anwendung von Salpetersäure, doch wurden hier warzige Krystalle von schwach gelblicher Farbe erhalten.

Mit Schwefelsäure entstanden keine Krystalle. Kalte concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht merklich auf die Krystalle ein, beim Erhitzen jedoch verkohlt sie dieselben unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Sarkosin kann dagegen mit concentrirter Schwefelsäure gekocht werden, ohne dass Verkohlung oder Entwickelung von schwefliger Säure erfolgt.

In eine wässerige Lösung der Krystalle wurde längere Zeit Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet, es entstand hierdurch eine lebhafte Gasentwickelung. Das Gas wurde über Quecksilber und Kalilauge aufgefangen, es war vollkommen farbund geruchlos und zeigte in jeder Beziehung das indifferente Verhalten des reinen Stickstoffs.

Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserdampfbade so oft wiederholt mit Wasser eingedampft, als noch saure Dämpfe auftraten, es hinterblieb eine syrupdicke sehr saure Flüssigkeit, die auch bei sorgfältigster Behandlung keine Krystalle lieferte. Dieselbe zeigte alle Merkmale der Milchsäure, ihr Zinksalz, erhalten durch Sättigen der Säure mit Zinkoxyd, krystallisirte sehr schön in glänzenden Nadeln, die leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol waren.

Der geringen Menge wegen konnte nur eine Bestimmung des Zinkgehaltes gemacht werden. Dieselbe wurde in der Weise ausgeführt, dass das Salz geglüht und der Rückstand als Zinkoxyd gewogen wurde.

0,0845 g. Salz geben 0,023 g. ZnO = 27,2  $^{0}/_{0}$  ZnO. Die Formel ( $^{0}$  H $^{5}$  O $^{3}$ ) $^{2}$  Zn + 3 OH $^{2}$  verlangt:

Berechnet. Gefunden. ZnO = 27,3 ZnO = 27,2.

Es war demnach wirklich Milchsäure entstanden und unterscheidet dieses Verhalten die Sarkosinsäure wieder scharf vom Sarkosin. Vergleicht man nun die Sarkosinsäure mit dem Alanin, so findet man zwischen beiden eine grosse Uebereinstimmung. Beide zeigen den Character der Amidosäuren und unterscheiden sich von einander nur durch Krystallform, Geschmack und schärfer hervortretende saure Eigenschaften der Sarkosinsäure. Die letztere kann daher keine andere Constitution besitzen, wie das Alanin:

$$\begin{array}{c|c} H^2 \\ C \searrow 0 & N = H^2 \\ \searrow 0 & N = H^2 \end{array}$$

Doch steht sie wahrscheinlich der Milchsäure, das Alanin dagegen der Propionsäure näher. Gewissheit kann hier erst die Darstellung der Säure durch Synthese bringen; meine Versuche in dieser Hinsicht haben bis jetzt kein Resultat ergeben.

#### Nachschrift von E. Reichardt.

Die so zufällig gebotene Untersuchung des nunmehr als roher Schellack erkannten Gummi Sonora führte zu der sehr interessanten Entdeckung der in dem rohen Schellack vorhandenen Sarkosinsäure, welche bei dem Waschen des rohen Harzes mit Wasser und Alkali entfernt wird und bis jetzt noch nicht zu uns gelangt war.

Die Sarkosinsäure ist demgemäss ein thierisches Excret, doppelt interessant dadurch, dass sie eine isomere Verbindung ist von schon 4 bekannten Körpern, Urethan, Alanin, Sarkosin und Lactamid. Das Urethan leitet sich gewiss von der Carbaminsäure ab, da es bei der Behandlung mit Alkali Ammoniak und Aethyläther giebt. Die anderen nunmehr wieder 4 Isomeren stehen bestimmt nahe zu Milchsäure oder Fleischmilchsäure, welche ebenso gut Amide, wie Aminsäuren geben.

Die für beide Milchsäuren möglichen derartigen Producte würden sein:

Milchsäure Fleischmilchsäure  $CH_3 - CH(OH) - COOH$  $\text{CH}^2(\text{OH}) - \text{CH}^2 - \text{COOH}$ Amid (Lactamid)  $CH^3-(CH)(OH)-CO(H^2N)$   $CH^2(H^2N)-CH^2-CO(H^2N)$ Aminsäure (Alanin) Aminsäure  $CH^3-CH(H^2N)-COOH$   $CH^2(H^2N)-CH^2-COOH$ .

Weder Sarkosin, welches sonst weit eher die Eigenschaften eines Amides, als einer Aminsäure besitzt, noch Sarkosinsäure entsprechen in den weiteren Reactionen der Fleischmilchsäure, ersteres scheint sich vielmehr von der Aethylreihe abzuleiten; weitere Untersuchungen können jedoch hier erst entscheidenden Aufschluss versprechen.

## Monatsbericht.

# Ueber das Vorkommen des Lithiums in den Sedimentärgesteinen.

Nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen beschränkt sich das Vorkommen von Lithium in grösseren Mengen auf Petalit, Lepidolith, Biotit, Triphyllin u. s. w. Von Gorup hat es spectralanalytisch in Sedimentärformationen (in den Dolomiten des Frankenjuras) nachgewiesen. Einen weiteren Beitrag in dieser Richtung hat A. Hilger geliefert, der es bei einer Untersuchung der Glieder der Trias in der Umgebung von Würzburg in fast allen Gliedern des unteren und oberen Muschelkalkes constatirte. Grössere Mengen, so dass voraussichtlich quantitative Bestimmungen möglich sind, enthielten 2 Cycloïdesbänke, 2 Myophorienbänke, die Bänke von Ceratides Semipartis und die oberen Krinitenbänke. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 335.). C. J.

## Specifisches Gewicht des Cholesterins.

Da das Cholesterin auf dem Wasser schwimmt, so wurde bisher als selbstverständlich angenommen, dass dasselbe leichter als jenes sei, mithin sein spec. Gewicht weniger als 1,000 betrage.

Méhu hat aber gefunden, dass die Ursache des Schwimmens auf dem Wasser von anhängenden Luftblasen herrührt. Beim Erwärmen des Wassers werden diese Blasen ausgetrieben und das Cholesterin sinkt allmählig zu Boden. Seine Dichtigkeit ergab sich nunmehr = 1,047. (Journ. de Pharm. et de Chim., Sept. 1874, XX, 175.).

# Einige Bemerkungen über Chlorophyll.

Filhol kommt auf seine vor mehreren Jahren gemachten Untersuchungen zurück, dass Chlorophylllösungen mit wenig Salzsäure oder gewissen organischen Säuren versetzt, eine Zersetzung erleiden. Die grüne Farbe verschwindet sofort, die Flüssigkeit wird trübe und lässt beim Filtriren eine feste, fast schwarze Masse zurück, während das gelblich braune Filtrat, welches nicht die geringste Fluorescens hat, durch überschüssige Salzsäure intensiv grün gefärbt wird. Diese letzte Flüssigkeit filtrirt, lässt auf dem Filter eine gelbe Substanz zurück, während das Filtrat rein blau ist.

Obige schwarze Masse fand Verf. bei dem Chlorophyll der Dicotyledonen amorph, während zahlreiche Monocotyledonen (Gramineen, Cyperaceen, Liliaceen, Irideen) eine schwarze krystallinische Substanz geben, welches, wenn es bei dem Chlorophyll aller Monocotyledonen vorkommen sollte, äusserst merkwürdig wäre.

Diese Krystalle sind unter dem Mikroskop kleine Büschel, welche als feine, aus einem gemeinschaftlichen Centralpunkt ausgehende Nadeln zu erkennen sind.

In 85° kochenden Spiritus sind sie löslich; kalter Spiritus löst nur Spuren auf. Aether, Benzin, Chloroform, Eisessig dahingegen lösen sie kalt mit verschiedener Farbe und je nach dem Lösungsmittel mehr oder weniger fluorescirend. Alle diese Lösungen geben im Spectrum schöne Absorptionsstreifen zu erkennen, deren Lage und Ausdehnung je nach der Natur des Lösungsmittels verschieden sind. Sie sind den Chlorophyllstreifen ähnlich, aber treten im Spectrum an anderer Stelle auf.

Concentrirte Salz- oder Schwefelsäure lösen die krystallinische Substanz langsam, aber ohne Fluorescens auf und ist das Spectrum dieser Lösungen so verschieden von den obigen Lösungen in Aether etc., dass man wohl annehmen kann, dass keine einfache Lösung, sondern eine Zersetzung der Substanz selbst stattgefunden hat.

Das Sonnenlicht macht die ätherischen Lösungen u. s. w. nach und nach, je nach dem Lösungsmittel farblos. Wird diese krystallinische Substanz des Chlorophylls in Eisessig gelöst, so tritt sofort, wenn Spuren von essigsauren Zink oder Kupfer anwesend sind, eine schöne grüne Färbung ein, und erklärt Verf. hiermit die schöne grüne Farbe der mit Essig in kupfernen Gefässen gekochten und eingemachten Nahrungsmittel. (Répert. de Pharmacie. Tome II. Decembre 1874. p. 705.).

# Spectrum des Chlorophylls.

Das Spectrum, welches ein durch eine Chlorophylllösung gegangener Lichtstrahl zeigt, ist Gegenstand eingehender Untersuchungen Seitens J. Chautard gewesen. Dieses Spectrum ist characterisirt durch eine gewisse Anzahl von Streifen, unter welchen sich besonders eine Linie im Roth befindet, deren besondere Eigenschaften zur Unterscheidung des Chlorophylls von allen anderen Substanzen völlig genügen. Dieselbe zeichnet sich durch Empfindlichkeit, Sicherheit und Allgemeinheit ihres Erscheinens aus. Sie tritt auf, wenn die verwendete Lösung ½10000 Chlorophyll enthält, wird durch gleichzeitige Anwesenheit von Alkalien in zwei Linien zerlegt, was höchst characteristisch ist und erscheint endlich immer und überall, wo reines oder schon theilweise verändertes Chlorophyll zugegen ist.

Stammt das Chlorophyll von jungen, in der Entfaltung begriffenen Blattorganen, so treten auf Zusatz von Salzsäure sogenannte accidentelle und vorübergehende Streifen daneben auf; dieselben sind permanent, wenn die benutzten Blätter schon älter, aber noch in voller Lebensthätigkeit, eventuell in diesem Zustand im Schatten rasch getrocknet waren. Ohne Dazwischenkunft der Salzsäure zeigen sie sich schon vorhanden, wenn ein alkoholischer Auszug im Lichte getrockneter Blätter oder ein sonst schon theilweise zersetzter Blätterauszug benutzt wurde.

Bei diesen spectralanalytischen Untersuchungen hat sich auch gezeigt, dass das Chlorophyll, eine so leicht veränderliche Substanz es auch in pflanzenphysiologischer Hinsicht sein mag, doch im chemischen Sinne keineswegs sehr alterabel erscheint. Es widersteht der Einwirkung des Jods, der Säuren, der Alkalien, des Magensaftes und behauptet unter dem Einfluss der genannten Körper, wenn nicht alle, so doch

einige Charactere, welche gestatten, dasselbe selbst in Mischungen nach längerer Zeit noch zu erkennen.

Die Farbe seiner alkoholischen Lösung verschwindet zwar ziemlich rasch unter dem Einflusse von Luft und Licht, dagegen setzen seine Lösungen in fetten Oelen den genannten Agentien einen sehr bemerkenswerthen Widerstand entgegen. (Journ. de Chim. et de Phys. 5. Serie. Septemb. 1874. pag. 5.).

Dr. G. V.

## Rhodanphenyl

stellte O. Billeter dar. Das Bleisalz des Phenylmercaptans wurde in Alkohol suspendirt und in die Masse bei Luftabschluss (in einer Wasserstoffatmosphäre) ein Strom von gasförmigen Chlorcyan geleitet. Das CN Cl wird unter Erwärmung absorbirt und die gelbe Farbe der Masse geht in weiss über, indem sich das Phenylsulfhydratblei mit dem Chlorcyan direct umsetzt in Chlorblei und Rhodanphenyl

 $(C^6 H^5 S)^2 Pb + 2 CN Cl = Pb Cl^2 + 2 C^6 H^5 SCN.$ 

Das Rhodanphenyl wird aus der alkoholischen Lösung durch H<sup>2</sup>O als schweres, gelbliches Liquidum gefällt und durch Fractionirung als eine farblose bei 231° siedende Flüssigkeit erhalten. Im zugeschmolzenen Rohre mit conc. HCl auf 180—200° erhitzt zerfällt das Rhodanphenyl unter Wasseraufnahme in Phenylmercaptan, Kohlensäure und Ammoniak:

 $C^{6}H^{5}SCN + 2H^{2}O = C^{6}H^{5}SH + CO^{2} + H^{3}N.$ 

Mit Kaliumsulfhydrat setzt es sich schon in der Kälte in Phenylmercaptan und Rhodankalium um, nach folgender Gleichung

 $\mathbb{C}^6\,\mathbb{H}^5\,\,\text{SCN} + \text{KHS} = \mathbb{C}^6\,\,\mathbb{H}^5\,\,\text{SH} + \text{KCNS}.$  (Ber. d. chem. Ges. VII, 1753. 1874.). C. J.

## Benzylselencyanat

erhält man nach C. Loring-Jackson leicht, wenn Kaliumselencyanat mit Benzylchlorid behandelt wird. Die Verbindung krystallisirt in schönen, weissen prismatischen Nadeln, schmilzt bei 71,5°, ist in H²O unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen löslich und entspricht die Formel C³H³Se CN. Behandelt man es in der Kälte mit rauchender Salpetersäure, so entsteht Nitrobenzylselencyanat C³H<sup>6</sup>(NO²)Se CN, welches in weissen Nadeln krystallisirt und bei 122,5° schmilzt. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 321.).

# Methyl- und Benzylmonoselenid.

1) Methylmonoselenid (CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup> Se wird nach C. Loring Jackson leicht gewonnen durch Destillation von Phosphorpentaselenid mit Natronlauge und methylschwefelsaurem Kalium. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr unangenehmen Geruch. Es giebt mit wässrigem Platinchlorid einen blassrothen Niederschlag, der beim Kochen mit H<sup>2</sup> O citrongelb wird, von der Formel [(CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Se]<sup>2</sup> Pt Cl<sup>4</sup>.

mit H² \( \text{0}\) citrongelb wird, von der Formel \( \left(\text{CH}^3\right)^2 \text{Se} \right)^2 \text{Pt Cl}^4. \\
2) \( \text{Benzylmonoselenid} \) \( \left(\text{C}^7 \text{H}^7\right)^2 \text{Se}. \) Eine alkoholische Lösung von Na\( \text{OH} \) wird mit \( \text{P}^2 \text{Se}^5 \) versetzt und nach der Bildung von Na\( \text{Se} \) mit \( \text{Benzylchlorid} \) behandelt. \( \text{Beim} \) Verdampfen des Alkohols bilden sich anfangs lange weisse Nadeln von \( \text{Benzylmonoselenid}, \) dann \( \text{gelbe} \) Schuppen von \( \text{-diselenid}. \) \( \text{Das} \) -monoselenid \( \text{wird} \) durch \( \text{Umkrystallisiren} \) aus \( Alkohol \) oder \( \text{Aether gereinigt}; \) \( \text{Benzylselenid} \) -Platinchlorid \( \left(\text{C}^7 \text{H}^7\right)^2 \text{Se} \right)^2 \( \text{P\$\( \text{Cl}^4 \) wird aus der alkoholischen \( \text{Lösung} \) des \( \text{Selenids} \) durch \( \text{P\$\( \text{Cl}^4 \) als \( \text{gelbes} \) Pulver \( \text{gef\( \text{all} \) lt. \( \text{Cs. } \text{J.} \)

#### Benzanilid.

Durch Zusammenbringen von 1 Molecül Brom mit in Eisessig gelöstem Benzanilid erhielt Fr. Meinecke dünne, farblose Tafeln von Monobrombenzanilid C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>BrNH. COC<sup>6</sup>H<sup>5</sup>, die bei 202° schmelzen. Beim Behandeln desselben mit rauchender Salpetersäure entstand neben Bromdinitrobenzanilid hauptsächlich Monobrommononitrobenzanilid C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>Br. NO<sup>2</sup>. NHCOC<sup>6</sup>H<sup>5</sup> in kleinen, gelben Blättern. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 564.).

### Brombenzolsulfosäure.

Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Brombenzol erhielt E. Nölting neben Bibromsulfobenzid reichliche Mengen von Brombenzolsulfosäure. Bei Anwendung von H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> sowohl in der Wärme, als auch in der Kälte erhielt Nölting ebenfalls nur die eine Brombenzolsulfosäure C<sup>6</sup> H<sup>4</sup> Br. SO<sup>3</sup> H. Dasselbe Resultat erzielte er aus Sulfuryloxychlorid SO<sup>2</sup> OHCl und Monobrombenzol C<sup>6</sup> H<sup>5</sup> Br. Verfasser machte ferner noch den Versuch aus H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> und SO<sup>2</sup> OHCl Brombenzoldisulfosäure zu erhalten; es regenerirte sich jedoch nur die Brombenzolsulfosäure. Sämmtliche so erhaltene Säuren zeigten sich völlig identisch. (Ber. d. d. ohem. Ges. VIII, 594.).

#### Neue Amidosulfotoluolsäure.

Bei Behandlung des Toluols mit rauchender Schwefelsäure, Nitriren der Sulfosäure und Reduciren der so erhaltenen Nitrosulfotoluolsäure bilden sich zwei bereits bekannte Säuren — Orthoamidoparasulfotoluolsäure und Paramidoorthosulfotoluolsäure. Aus den Mutterlaugen der letzteren hat nunmehr M. Hayduck eine dritte Säure in sehr geringer Menge erhalten, welche von dem sie begleitenden Salmiak durch Waschen mit wenig kaltem  $H^2 \Theta$  befreit und aus heissem  $H^2 \Theta$  umkrystallisirt wird. Durch Darstellung verschiedener Salze wurde ihre Verschiedenheit von den beiden anderen Amidosulfotoluolsäuren festgestellt. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 376.).

#### Das Parabromanilin

zersetzt sich nach E. Büchner bei der wiederholten Destillation fast glatt in Anilin, Dibromanilin und Tribromanilin. Zuletzt ist das flüssige Destillat reines Anilin, während der Destillationsrückstand ein Gemenge von Di- und Tribromanilin ist, die sich leicht von einander trennen lassen. Diese Zersetzung ist in hohem Grade merkwürdig und liefert ein schönes Beispiel von der chemischen Wirkung gleichartiger Molecüle auf einander. (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 361.).

## Ein neues Triphenylguanidin

stellten W. Weith und B. Schröder dar. Cyananilid, erhalten durch Einwirkung von Chlorcyan auf eine ätherische Anilinlösung, wurde mit überschüssigem Diphenylaminchlorhydrat im Oelbade erhitzt; die Reaction wurde durch zweistündiges Erhitzen auf  $100-10^{\circ}$  bis zuletzt auf  $125^{\circ}$  vollendet. Das Reactionsproduct wurde mit  $H^2 \Theta$  ausgekocht und aus dieser Lösung durch Na $\Theta$ H die Basis gefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist wird das  $\beta$ -Triphenylguanidin rein erhalten in grossen, farblosen, stark lichtbrechenden Tafeln. Das neue Triphenylguanidin schmilzt bei genau  $131^{\circ}$ , während das schon bekannte  $\alpha$ -Triphenylguanidin bei  $143^{\circ}$  schmilzt.

Das salzsaure Salz C<sup>19</sup> H<sup>17</sup> N<sup>3</sup>. HCl + H<sup>2</sup> O bildet farblose oder weisse, dick tafelförmige bis prismatische Krystalle. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 294.). C. J.

#### Dinitrodisulfobenzolsäure

erhielt v. Homeyer durch anhaltendes Kochen von Nitrobenzolsäure mit dem halben Volum conc. H2 SO4 und dem dreifachen Volum HNO3 von 1,50 spec. Gew. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure erstarrt beim Stehen über  $H^2$   $SO^4$  zu einer krystallinischen, sehr bitter schmeckenden Masse von der Formel  $C^6$   $H^2$   $(NO^2)^2$   $(SO^3$   $H)^2$ . Die Salze sind leicht löslich. Das Kaliumsalz  $C^6$   $H^2$   $(NO^2)^2$   $(SO^3$   $K)^2$ + H<sup>2</sup> O bildet weisse Nadeln; das Natriumsalz krystallisirt mit 3 Molecülen H2O in langen Nadeln. (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 289.). C, J.

## Ueber Nitro- und Amido-Derivate des Benzanilids

berichten C. Engler und L. Volkhausen. Metanitrobenzanilid C6H5. NH. CO. C6H4(NO2), moleculare Mengen Meta-Nitrobenzoësäure und Anilin werden in einer Retorte mehrere Stunden auf 110-120° erhitzt, bis keine weitere Wasserbildung mehr bemerklich ist. Kocht man die erstarrte Schmelze mit H2 Q aus und krystallisirt um, so erhält man obiges Anilid in farblosen Blättchen, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind, schwer in kaltem, leichter in heissem H<sup>2</sup> O; sie schmelzen bei 144° und sublimiren bei höherer Temperatur als gelbliche Nadeln. Metamidobenzanilid  $\mathbb{C}^6$  H<sup>5</sup> . NH .  $\mathbb{CO}$  .  $\mathbb{C}^6$  H<sup>4</sup> (NH<sup>2</sup>) wird aus obiger Nitroverbindung durch Reduction mit Zinn und HCl in weingeistiger Lösung erhalten. Schon während der Reaction scheidet sich das salzsaure Salz in Form einer weissen, krystallinischen Masse ab, die beim Zersetzen mit Na<sup>2</sup> CO<sup>3</sup>, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren die Amidoverbindung liefert. Durch Umkrystallisiren aus H<sup>2</sup> O erhält man sie in weissen langen Krystallnadeln, die bei 115° schmelzen. (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 34. 1875.). C. J.

# Di - und Trinitrophenetol.

Eine leichte Darstellungsweise des Di- und Trinitrophenetols fand Tounsend Austen. Di- oder Trini-trochlorbenzol wird in absolutem Alkohol gelöst und ungefähr die doppelte Menge Natrium, als nach der folgenden Reaction

 $\mathbb{C}^{6} \, \mathrm{H}^{3} (\mathrm{NO}^{2})^{2} \, \mathrm{Cl} + \mathrm{NaOC}^{2} \, \mathrm{H}^{5} = \mathbb{C}^{6} \, \mathrm{H}^{3} (\mathrm{NO}^{2})^{2} \, \mathrm{OC}^{2} \, \mathrm{H}^{5}$ + NaCl

nöthig ist, allmählig zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich unter H-Entwickelung roth und scheidet einen braunen Niederschlag aus. Nach dem Auflösen des Natriums wird die Flüssigkeit mit H<sup>2</sup> O verdünnt, HCl bis zur sauren Reaction zugesetzt, der Niederschlag abfiltrirt und mehrmals unter Zusatz von Thierkohle aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Trinitrophenetol krystallisirt in hübschen, bernsteingefärbten, zolllangen Nadeln, während das Dinitrophenetol kleine, gelbe Nadeln bildet. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 666.).

## Verhalten des Nitrobenzols gegen Chlor.

Es war bisher noch nicht gelungen, in Nitrobenzol direct Chlor oder Brom einzuführen. A. Laubenheimer hat nun gefunden, dass Chlor beim Einleiten in Nitrobenzol, welches mit 10% Jod versetzt ist, leicht unter Entwickelung von HCl absorbirt wird. Das Product erstarrte in der Kälte zu einem Krystallbrei, welcher geschmolzen, dann mit NaOH geschüttelt, gewaschen und mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Das Destillat erstarrte bei 0% grösstentheils; durch Abpressen und Umkrystallisation aus Alkohol wurden schwach gelbliche Krystalle von Monochlornitrobenzol erhalten, entsprechend der Formel C6H4ClNO2, und zwar die bei 46% schmelzende Modification. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VII, 1765.).

# Darstellung chemisch reiner Paraoxybenzoësäure durch Umwandlung der Salicylsäure.

H. Ost machte die interessante Beobachtung, dass trocknes neutrales salicylsaures Natron beim Erhitzen in einer Retorte auf 220° sich glatt in der Weise zersetzt, dass 2 Molecüle gerade auf zerfallen in 1 Mol. Phenol, 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. natrium-salicylsaures Natron.

$$2\,\mathbb{C}^6\frac{\mathrm{H}^4}{\mathrm{COONa}}\mathrm{OH} = \mathbb{C}^6\frac{\mathrm{H}^4}{\mathrm{COONa}}\mathrm{ONa} + \mathbb{C}^6\,\mathrm{H}^5\,\mathrm{OH} + \mathbb{C}\mathrm{O}^2.$$

Unter denselben Bedingungen zerfällt neutrales salicylsaures Kali in Kohlensäure, Phenol und kalium-paraoxybenzoësaures Kali. Durch Auflösung dieses Salzes in H<sup>2</sup> O und Fällen mit HCl wird leicht die Paraoxybenzoësäure erhalten. (Journ. f. pract. Chem. Bd. 11. S. 24. 1875.).

C. J.

Nach J. Tscherniak führt folgendes Verfahren leicht zur Gewinnung von reiner Methylnitrolsäure. 5 g. Nitromethan werden in der hinreichenden Menge H2 Q gelöst und 8 g. Kaliumnitrit in mässig verdünnter, wässeriger Lösung hinzugegeben. Die Flüssigkeit wird durch Hineinwerfen von Eis, von dem noch viel ungeschmolzen zurückbleiben muss, auf 00 gebracht, dann werden 4 g. H2 SO4, verdünnt mit viel H<sup>2</sup> O und ebenfalls von Oo, unter fortwährendem Umrühren zugefügt. Die durch salpetrige Säure grüngefärbte Flüssigkeit wird mit verdünnter Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt und dann verdünnte H2 SO4 genau bis zur Entfärbung hinzugefügt. Man versetzt mit etwas geschlämmtem CaCO3 zur Entfernung freier salpetriger Säure und schüttelt die Flüssigkeit mehrmals mit etwa 1/6 ihres Volumens Aether; letzterer wird abgezogen und über H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> verdunsten gelassen. Die Methylnitrolsäure scheidet sich in prachtvollen, durchsichtigen, bei 640 unter Zersetzung schmelzenden Prismen aus. Ihre Bildung erfolgt nach der Formel:

$$\mathbf{e}_{\mathbf{H}^2}^{\mathbf{H}}$$
 +  $\mathbf{H}\mathbf{N}\mathbf{e}^2$  =  $\mathbf{H}^2\mathbf{e}$  +  $\mathbf{e}_{\mathbf{N}}^{\mathbf{H}}$  -  $\mathbf{e}_{\mathbf{N}}^{\mathbf{H}}$  -  $\mathbf{e}_{\mathbf{N}}^{\mathbf{H}}$  -  $\mathbf{e}_{\mathbf{N}}^{\mathbf{H}}$  -  $\mathbf{e}_{\mathbf{N}}^{\mathbf{H}}$  Nitromethan Methylnitrolsäure.

Beim Kochen mit verdünnter  $H^2 SO^4$  zerfällt die Methylnitrolsäure glatt und ohne Nebenproducte in Ameisensäure und Stickoxydul  $CH^2 N^2 O^3 = CH^2 O^2 + N^2 O$ . (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 114. 1875.).

# Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenol

studirte P. Weselsky. Die Dämpfe der salpetrigen Säure werden von einer ätherischen mit Eis gekühlten Phenollösung reichlich verschluckt. Die stehen gelassene bräunlich-gelbe und trübe Flüssigkeit erfüllt sich nach kurzer Zeit mit Krystallnadeln. Zu reinigen durch Lösen in lauem Alkohol und Fällen mit Aether. Die Verbindung ist salpetersaures Diazophenol C<sup>6</sup> H<sup>5</sup> N<sup>2</sup> ONO<sup>3</sup>, ist sehr explosiv und brennt ohne Knall ab mit Hinterlassung einer reichlichen Menge Kohle. (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 98. 1875.).

## Directe Synthese des Anthrachinons.

J. Piccard verwandelte Phtalsäureanhydrid durch Behandlung mit Phosphorchlorid in Phtalchlorid und erhitzte dieses mit Benzol und Zinkstaub in einer zugeschmolzenen Glasröhre 12 Stunden lang bei 220°. Nach dem Auskochen mit Alkohol und mit Natronlauge, wobei nicht unbedeutende Mengen von braunen Substanzen in Lösung gehen, gab der Rückstand bei der Sublimation die bekannten, gelben Nadeln von Anthrachinon. Eine Probe davon mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, gab mit Kali eine dunkelviolette Schmelze, aus der Alizarin in Substanz isolirt wurde. (Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1785. 1874.).

### Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin.

Lässt man nach C. Liebermann und H. Troschke einige Stunden lang bei  $150-200^{\circ}$  oder längere Zeit bei  $100^{\circ}$  Ammoniak auf Alizarin einwirken, so erhält man die Verbindung  $C^{14}$  H<sup>9</sup> NO<sup>3</sup> nach der Gleichung

 $C^{14} H^8 O^4 + H^3 N = C^{14} H^9 NO^3 + H^2 O.$ 

Auf Zusatz von Säure zur purpurnen Lösung fällt diese Verbindung in rothbraunen Flocken aus, wird zur Reinigung mit Barytwasser behandelt, wobei das Baryumsalz mit blauer Farbe in Lösung geht, von neuem durch Säure abgeschieden und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung schiesst in hübschen braunen, nach dem Trocknen metallglänzenden Nadeln, welche in Alkohol mit braungelber Farbe ziemlich löslich sind und von Alkalien und alkalischen Erden schon in der Kälte mit Purpurfarbe gelöst werden. Die Verbindung ist Alizarinamid oder Amidooxyanthrachinon.

Verdünnte alkalische Lösungen des Alizarinamids werden beim Kochen nicht verändert, beim Schmelzen mit Kalientsteht Alizarin. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 379.).

C. J.

# Derivate des Dimethylanilins.

#### A. Weber berichtet:

1) Mononitrodimethylanilin C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>NO<sup>2</sup>N (CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup> erhält man durch Oxydation von Dimethylanilin in Eisessig mittelst rauchender Salpetersäure; es krystallisirt in langen, gelben Nadeln und schmilzt bei 162°.

2) Monobromdimethylanilin C<sup>6</sup> H<sup>4</sup> Br N (CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>. Wird zu einer Lösung von Dimethylanilin in Eisessig Brom hinzugefügt, bis die Flüssigkeit braunroth erscheint, so fällt nach der Verdünnung mit Wasser NaOH das Monobromdimethylanilin aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in silberweissen, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 55° schmelzen. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 714.). C. J.

# Methylanthracen und einige Verbindungen desselben.

Nach O. Fischer condensirt sich Dimethylphenylmethan in der Hitze zu Methylanthracen.

Löst man Methylanthracen in überschüssigem Alkohol und erwärmt einige Zeit mit conc. HNO3, so erhält man als Oxydationsproduct einen gelben krystallinischen Niederschlag von Methylanthrachinon C15 H10 O2. Dasselbe schmilzt bei 162-1630, ziemlich leicht löslich in Aether, Chloroform und siedendem Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kleinen, gelben Nädelchen. Erhitzt man Methylanthrachinon mit dem 5 - 6 fachen Gewicht rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf 250 - 270° (zur Darstellung der Sulfosäure), giesst die noch nicht ganz erkaltete Flüssigkeit in Wasser, neutralisirt mit Ba CO3, kocht die Baryumsalze mit H2O aus, filtrirt ab, zersetzt das gelöste methylanthrachinonsulfosaure Baryum mit K<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>, dampft das Kaliumsalz zur Trockne ein und schmilzt es mit überschüssigem Aetzkali, so nimmt die Schmelze alsbald die Farbenerscheinungen der gewöhnlichen Alizarinschmelze an. HCl fällt den Farbstoff in gelbbraunen Flocken. Durch Sublimation oder mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, erhält man das Methylalizarin in rothen Büschelchen. Es löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe und giebt mit Kalk- und Barytsalzen blaue Niederschläge. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 675.). C. J.

# Organische Sulfocyanverbindungen.

1) Sulfocyannaphtyl.

O. Billeter führte das Natriumsalz der \( \beta \) Naphtalinsulfosäure durch Behandlung mit P Cl5 in Naphtylsulfochlorid über und reducirte dies mit Zinn und HCl. Die alkoholische Lösung des so erhaltenen Naphtylsulfhydrats giebt mit Bleiacetat sofort einen gelben Niederschlag von Bleinaphtylmercaptid (C10 H7S)2 Pb, welches durch gasförmiges Chlorcyan

in Chlorblei und Sulfocyannaphtyl zersetzt wird:

 $(C^{10} H^7 S)^2 Pb + 2 Cl CN = Pb Cl^2 + 2 C^{10} H^7 S$ . CN; scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beim Zusatz von  $H^2 O$  als Oel ab und erstarrt nach einigen Tagen zu einer festen, weissen, glänzenden Masse, die geruchlos ist und bei  $35^{\,0}$  schmilzt.

2) Sulfocyanallyl wurde auf analoge Weise erhalten und bildete ein schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlichem, intensivem, jedoch nicht unangenehmem Geruch. Mit Natriumamalgam zersetzt es sich unter Bildung von Schwefelnatrium und Isocyanallyl, welches sich sofort beim Zusammenbringen des Rhodanürs mit Natriumamalgam durch seinen betäubenden Geruch zu erkennen giebt:

 $\mathbb{C}^3 \, \mathbb{H}^5 \, \mathbb{S}$ .  $\mathbb{C}\mathbb{N} + \mathbb{N}\mathbb{a}^2 = \mathbb{N}\mathbb{a}^2 \, \mathbb{S} + \mathbb{C}^3 \, \mathbb{H}^5$ .  $\mathbb{C}\mathbb{N}$ . (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 462.).  $\mathbb{C}$ . J.

## Oxydationsproducte des Terpins.

Mehrere Chemiker behaupteten in neuester Zeit, dass der Oxydation des Terpentinöls weder Toluyl- noch Terephtalsäure gebildet werde. Nach Versuchen von C. Hempel liefert das reine Terpin bei der Oxydation mit verdünnter HNO<sup>3</sup> Terebinsäure, Terephtalsäure und Toluylsäure. Gegen Kaliumbichromat und verdünnte H2 SO4 verhält es sich dagegen anders. Erwärmt man es mit der nach den bekannten Verhältnissen bereiteten Mischung, so tritt bald eine stürmische Reaction ein, bei der, wenn CrO3 im Ueberschuss vorhanden ist, sich ausser CO2 und H2O nur C2H4O2 bildet. Bei unzureichender Menge von Cr O3 entsteht ein intermediäres Oxydationsproduct, eine in H2O leicht lösliche Säure, die beim Verdunsten ihrer Lösung als ein farbloser Syrup zurückbleibt und mit Basen leicht lösliche Salze bildet. Mit dem näheren Studium dieser Säuren ist Hempel noch beschäftigt. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 20. 1875.). C. J.

### Arabin.

Neubauer veröffentlichte vor längerer Zeit eine Untersuchung, woraus hervorgeht: 1) dass Arabin, welches durch Fällung einer HCl haltigen Lösung von arabischem Gummi mittelst Weingeistes und durch wiederholte Behandlung des

Arabin. 263

Niederschlages auf dieselbe Weise gereinigt ist, einen deutlich sauren Character besitzt, 2) dass eine wässrige Lösung von vollkommen reinem Arabin nicht durch Weingeist allein gefällt wird, sondern erst, wenn ein wenig HCl, NaCl oder dergl. zugleich zugesetzt wird, — 3) dass während noch feuchtes Arabin in  $H^2\Theta$  leicht löslich ist, es sich nach vollständigem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei  $100^{\circ}$  nicht mehr darin auflöst, sondern nur zu einer Gallerte aufquillt — und 4) dass solches unlösliches Arabin sich durch Zusatz von alkalischen Stoffen wieder löst.

- C. Barfoed hat diese Arbeit Neubauers von neuem ausgeführt und kann obige Resultate bestätigen. Nur in Bezug auf den dritten Punkt, den Uebergang des löslichen Arabins oder der Arabinsäure (Gummisäure) in die unlösliche Modification (Metagummisäure) hat er gefunden, dass die Gummisäure zuweilen ohne Trocknen die erwähnte Veränderung erleitet und dass sie im Gegensatz dazu in einem Zustande erhalten werden kann, wo sie sich bei 100° trocknen lässt, ohne in Metagummisäure verwandelt zu werden. Die Resultate seiner Versuche, bezüglich deren ich auf die Originalabhandlung verweise, lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:
- 1) Der Uebergang der löslichen Arabinsäure in unlösliche Metagummisäure ist nicht allein von ihrer Reinheit und ihrem Trockenheitszustande bedingt, sondern auch davon, wie das verwendete Gummi behandelt worden ist. Er tritt leichter ein, wenn das Gummi in trocknem Zustande erwärmt gewesen ist, bevor es gelöst wurde, um mit HCl und Weingeist behandelt zu werden, und schwieriger, wenn das Gummi als Lösung lange gestanden hat oder erwärmt wurde, bevor es weiter behandelt wurde, so dass:

2) Gummisäure, die aus einer Gummilösung, welche 24 Stunden bei 100° gestanden hat, dargestellt ist, sogar ganz die von Neubauer nachgewiesene Eigenschaft der Arabinsäure fehlt: nicht bei 100° getrocknet werden zu können, ohne die Löslichkeit zu verlieren. Dies geschieht erst bei einer höheren Temperatur (130°).

3) Solche Gummisäure (wie ad 2.) steht also im deutlicheren Gegensatze zur Metagummisäure als die aus gewöhnlichem Gummi dargestellte Arabinsäure, welche letztere im Ganzen als ein bald mehr, bald weniger vorgerücktes Zwischenglied zwischen jenen beiden hervortritt. (Journ. f. pract. Chem. 11, 186.).

### Traganth.

Mit vergleichenden Studien über die verschiedenen Gummi- und Schleimarten beschäftigt, hat Giraud auch die chemische Zusammensetzung des Traganths zu ermitteln gesucht. Nach ihm enthalten 100 Theile desselben 20 Th. Wasser, 60 Th. eines Pectinkörpers, 10 Th. Cellulose, 3 Th. Stärkmehl, 3 Th. mineralische Substanzen und Spuren eines stickstoffhaltigen Körpers. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XXI. pag. 485.). Dr. G. V.

## Anderweitige Darstellung der Levulinsäure.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker erhält man unter geeigneten Bedingungen bekanntlich Levulinsäure. Friedrich Bente bemühte sich, ein anderes Rohmaterial zn finden und constatirte, dass ebenso aus Filtrirpapier, geschliffenem Tannenholz und Caragheenmoos Levulinsäure darzustellen ist. Die genannten Körper wurden mit einer 5 procentigen Säure 8 Tage lang im Salpeterbade gekocht, oder Filtrirpapier und Caragheen in der sogenannten Pergamentpapiersäure (4 Th. H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> und 1 Th. H<sup>2</sup>O) gelöst und die Lösung mit soviel H2 O verdünnt, dass sie obige Stärke besass. Dann wurde H2 SO4 durch gepulverten Marmor entfernt, die Flüssigkeit filtrirt, stark eingedampft, mit verdünnter H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> angesäuert und nun durch Ausschütteln mit Aether neben Ameisensäure die Levulinsäure erhalten, aus welch letzterer nach völligem Verdampfen der Ameisensäure auf dem Wasserbade das Zinksalz dargestellt wurde. Papier und Holz lieferten ausser diesen Säuren Traubenzucker, Caragheen dagegen einen bis jetzt nicht krystallisirenden, süss schmeckenden, schwach links polarisirenden Syrup, mit dessen weiterer Untersuchung Verfasser noch beschäftigt ist. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 416.). . C. J.

#### Levulinsäure C<sup>5</sup>H<sup>8</sup>O<sup>3</sup>

entsteht nach Grote und Tollens bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker. Die besten Verhältnisse sind 4 Th. Zucker, 4 Th. Schwefelsäure, 43 Th. Wasser. Maximalausbeute wurde durch mehrtägiges Kochen, am besten in einem Bade gesättigter Lösungen von Natronsalpeter und Kochsalz erreicht. Daneben werden Ameisensäure und Huminsubstanzen gebildet. Die nach beendeter Reaction von letzteren abfiltrirte Flüssigkeit wird zunächst mit Bleiglätte, sodann mit Kreide abgesättigt. Man filtrirt, entfernt das Blei durch Schwefelwasserstoff, concentrirt zu dünnem Syrup, fällt mit Alkohol die Hauptmasse des krystallinisch-flockigen Kalksalzes der Levulinsäure, u. s. w.

Durch wiederholte Zerlegung, Aufnehmen in Aether kann man selbst kleine Mengen der Säure mit Aether ausziehen und isoliren. Dazu eignen sich besonders die leicht und schön krystallisirenden Salze mit Kalk, Zink und Silber, deren Formeln:  $(\mathfrak{S}^5 \, \mathrm{H}^7 \, \mathfrak{S}^3)^2 \, \mathrm{Zn}$ ,  $(\mathfrak{S}^5 \, \mathrm{H}^7 \, \mathfrak{S}^3)^2 \, \mathrm{Ca}$ ,  $+ \, 2 \, \mathrm{H}^2 \, \mathfrak{S}$  und  $\mathfrak{S}^5 \, \mathrm{H}^7 \, \mathfrak{S}^3$ . Ag.

Die Levulinsäure siedet unzersetzt bei 260°, und erstarrt in einer Kältemischung, wenn destillirt, ähnlich dem Eisessig und wird erst bei 110 wieder flüssig. Sie ist optisch inactiv und wird von verdünnter Schwefelsäure bei weiterer Digestion nur schwierig angegriffen. Traubenzucker bildet keine, sondern ausschliesslich die Levulose die fragliche Säure, wie aus directen Versuchen der Verfasser hervorgeht. Mulders apoglucinsaurer Kalk enthielt wahrscheinlich Ameisensäure. 400 g. Zucker geben etwa 20 g. levulinsaures Calcium und 60 g. ameisensaures Baryum, nicht unbeträchtliche Ausbeuten, da eben nur die Hälfte des Invertzuckers, die Levulose, die entsprechende Zerlegung erleidet. Traubenzucker schied sich aus den vom Calciumlevulinat getrennten Mutterlaugen ab. Derselbe giebt höchstens Spuren von Levulinsäure und Ameisensäure und sind auf seine Rechnung wahrscheinlich der grössere Antheil der Huminsubstanzen zu setzen. Inulin giebt mit Schwefelsäure ausschliesslich Levulose, und gingen die Verfasser direct von dem erstern aus, die Levulinsäure zu gewinnen. Folgendes Schema stellen sie auf für die Reaction mit Rohrzucker:

 $\begin{array}{lll} \mathbb{C}^{12}\,\mathbb{H}^{22}\,\mathbb{O}^{11} + \mathbb{H}^2\,\mathbb{O} = \mathbb{C}^6\,\mathbb{H}^{12}\,\mathbb{O}^6 + \mathbb{C}^6\,\mathbb{H}^{12}\,\mathbb{O}^6 \\ \text{Rohrzucker.} & \text{Dextrose.} & \text{Levulose.} \\ \mathbb{C}^6\,\mathbb{H}^{12}\,\mathbb{O}^6 & = \mathbb{C}^5\,\mathbb{H}^8\,\mathbb{O}^3 + \mathbb{C}\mathbb{H}^2\,\mathbb{O}^2 + \mathbb{H}^2\,\mathbb{O} \\ \text{Levulose.} & \text{Levulinsäure.} & \text{Ameisensäure.} \end{array}$ 

Entgegen der Behauptung Malagutis, der die Bildung von Ameisensäure bei Luftabschluss verneint, fanden die Verfasser in einem zweckmässig angestellten Versuch, dass dies dennoch der Fall, mithin die gleichzeitige Bildung der Ameisensäure und Levulinsäure als von einander abhängig zu statuiren sei. Schliesslich suchen die Verfasser das Verhältniss ihrer Levulinsäure, zu den von Mulder und andern bei ähn-

lichem Verfahren aufgefundenen Substanzen aufzuklären und wenden sich sodann theoretischen Betrachtungen über die Constitution ihrer Säure zu, deren Wiedergabe wir für die in Aussicht gestellten, weiteren Mittheilungen verschieben. (Annal. d. Chem. et Pharm. 175. 1. 181. Vergl. d. Zeitschr. Bd. 7. S. 69.)

## Phosphate in dem geklärten Runkelrübensafte und in der aus den Rückständen gewonnenen Pottasche.

Nach Peligot erhält der Runkelrübensaft, wenn er einige Augenblicke aufgekocht wird, die Eiweissstoffe zu coaguliren, um Gährungen zu verhindern und um die phosphors. und kohlens. Kalksalze abzuscheiden, welche durch die freie Kohlensäure, die in allen Pflanzensäften reichlich vorhanden ist, gelöst waren, dennoch viele Phosphate. Ebenso enthält die aus den Rückständen gewonnene Pottasche eine gewisse Menge Phosphate.

Als dreibasisch phosphorsaures Kali und phosphorsaur. Magnesia-Ammoniak sind sie in dem Safte enthalten und

leicht durch die bekannten Reagentien zu erkennen.

Die Asche eines solchen Saftes enthält 10-15 % 2 basisch phosphors. Magnesia je nach dem Standorte, welchen die Rübe gehabt hat. Verf. erklärt die theilweise Lösung des phosphors. Magnesia-Ammoniak durch den Säuregehalt des Saftes, welcher jedoch zu gering ist um den phosphors. Kalk in Lösung zu nehmen.

Eine solche, phosphors. Kali enthaltende, Pottasche in der Glasindustrie zu verwenden, hat seine Nachtheile. Das Glas wurde milchig und opalfarbig, ähnlich dem, welches phosphorsauren Kalk enthält. (Répert. de Pharmacie. Tome III. Février. p. 71.).

### Bestandtheile der Zuckerrübe.

Ch. Viollette hat über die lokale Vertheilung der einzelnen Zuckerrübenbestandtheile Untersuchungen angestellt, welche eine Reihe interessanter Resultate ergeben haben. Hiernach nimmt der Zuckergehalt in arithmetischer Progression vom Wurzelhals nach der Spitze hin, also von oben nach unten zu, während z. B. die Chlormetalle von unten nach oben zunehmen. Diese letzteren, sowie überhaupt die mineralischen Bestandtheile finden sich sehr viel reichlicher

im Zellgewebe, als in dem zuckerführenden Gewebe, während der Zucker in beiden ziemlich gleich vertheilt erscheint. Der Gehalt an mineralischen Stoffen ist nicht constant, sondern Schwankungen unterworfen. Kalk, Magnesia und Kieselsäure zeigen sich, auf eine gleiche Menge Asche bezogen, reichlicher in den zuckerführenden als in den reinen Zellgewebsschichten; dabei sind sich die Mengen von Kalk und Magnesia beinahe ganz gleich. Organische Säuren und Salpetersäure, verbunden mit Kali und Natron, sind in beiden Gewebszonen annähernd gleich stark vertreten, ebenso die Phosphorsäure, während sich dagegen in der Asche der zuckerführenden Gewebsschichten erheblich mehr Schwefelsäure vorfindet, als in derjenigen der Zellschicht. Dieser grössere Gehalt an Schwefelsäure muss ohne Zweifel auf Rechnung des grösseren Reichthums der zuckerführenden Zonen an Albuminoïden geschrieben werden, deren Schwefelgehalt in der Asche als Schwefelsäure gefunden werden muss. (Annales de Chimie et de Physique. V. Serie. Tome III. pag. 546.). Dr. G. V.

#### Zuckerasche.

In der Zuckerindustrie pflegt man zum Zweck einer Aschenbestimmung von Zucker, Syrup u. s. w. diese Stoffe nicht für sich, sondern unter Zusatz von etwas Schwefelsäure einzuäschern, weil sich so die Arbeit viel leichter und sicherer ausführen lässt. Freilich muss dann aus dem Gewichte dieser Sulfatasche das Gewicht der wirklichen Asche erst berechnet werden und wurde bisher angenommen, dass sich das Letztere zu Ersterem verhalte, wie 9:10. Neuere genaue Untersuchungen von Charles Viollette haben gezeigt, dass man hierfür das Verhältniss 7:10 beim Rohzucker, und 8:10 bei Melasse setzen müsse. (Annales de Chimie et de Physique. V. Serie. Tome III. pag. 489.).

Dr. G. V.

### Süssholzzucker.

Die auffallende Erscheinung, dass das für die Ursache des süssen Geschmacks des Süssholzes ausgegebene Glycyrrhizin selbst diesen Geschmack kaum zeigt und überdies in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist, hat Z. Roussin veranlasst, nähere Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen, wobei ihm der Umstand als Leitstern vorschwebte, dass das

Glycyrrhizin sich sehr leicht und mit der dem Süssholzaufguss eigenen gelben Farbe in alkalische Flüssigkeit auflöst und dann ausgezeichnet süss schmeckt. Roussin ist der Meinung, dass das Glycyrrhizin einen entschieden sauren Character habe, zwischen Pektinsäure und Gerbsäure in der Mitte stehe, und in dem Süssholz als neutrales Ammoniaksalz enthalten sei. Uebergiesst man nemlich frisches oder trockenes Süssholz, oder dessen durch kaltes Ausziehen bereitetes Extract mit kalter concentrirter Lösung von Pottasche oder Soda, so entwickeln sich sofort erhebliche Mengen von Ammoniak. Das Glycyrrhizin soll mit Ammoniak noch ein zweites basisches Salz bilden, welches sich durch seine intensiv goldgelbe Farbe auszeichnet und unter Anderem entsteht, wenn man einen kalt bereiteten wässerigen Süssholzauszug mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Beim Verdunsten geht jedoch wieder ein Aequivalent Ammoniak verloren und es hinterbleibt das neutrale glycyrrhizinsaure Ammoniak, welches man in grösseren Mengen und reinerem Zustande erhält durch Fällen eines in der Kälte bereiteten Süssholzauszuges mit verdünnter Schwefelsäure, wobei unlösliche Glycyrrhizinsäure niederfällt, die nach verschiedenen Reinigungsoperationen in ammoniakalischem Wasser aufgenommen und beim vorsichtigen Verdunsten als Ammoniaksalz, d. h. in der Form erhalten wird, welche den eigentlichen Süssstoff des Süssholzes darstellt. Man begreift nun, warum ein Süssholzauszug durch Zusatz einer Säure sofort seinen süssen Geschmack einbüsst, denn es wird ja hierdurch das in Wasser sehr leicht lösliche glycyrrhizinsaure Ammoniak zersetzt und unlösliches Glycyrrhizin ausgefällt. Eine derartige Fällung durch Essigsäure, in Folge von Gährungsvorgängen entstanden, ist auch die Ursache der raschen Trübung ursprünglich klarer Süssholzauszüge, welche ihre Klarheit und verloren gegangenen süssen Geschmack durch Ammoniakzusatz sofort wieder erhalten und deren Filtration vom medicinisch-pharmaceutischen Standpunkt aus betrachtet ein Fehler wäre. (Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XXII. Dr. G. V. pag. 6.).

# Vorgänge bei der Keimung.

Dehérain und Landrin haben bei ihren Untersuchungen über die Keimung, wozu in der Regel Gerstenkörner benutzt wurden, gefunden, dass eine gewisse Menge Stickstoff dabei entbunden wird. Sie folgerten daraus, dass dieser

Stickstoff früher zufällig aus der Atmosphäre absorbirt, gewissermaassen mechanisch in die Saamen eingeschlossen worden sei. Diese Meinung hat neuerdings A. Leelere durch eine grosse Reihe der sorgfältigsten Versuche widerlegt und dagegen nachgewiesen, dass die Stickstoffentwicklung bei länger dauernden Keimungsexperimenten einfach eine Folge der Zersetzung, der Verwesung einzelner Körner ist, welche nicht keimen. (Annales de Chimie et de Physique. V. Serie. Tome IV. pag. 232.). Dr. G. V.

## Wenig bekannte Zuckerreaction.

Vidau hat gefunden, dass eine Mischung von gleichen Raumtheilen Chlorwasserstoffsäure und Sesamöl sowohl in der Kälte als beim gelinden Erwärmen bei Anwesenheit von Rohrzucker oder Traubenzucker deutlich rosenroth sich färbt, wenn auf einen Kubikcentimeter Mischung mindestens ein Milligramm Zucker kommt. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XXII. pag. 30.). Dr. G. V.

## Cautelen beim Nachweis von Glucose und Dextrin.

Bei seinen zahlreichen Untersuchungen thierischer Flüssigkeiten auf Glucose und Dextrin machte Béchamp die Erfahrung, dass mitunter die Fehling'sche Lösung eine scheinbare Reaction von Zucker oder Dextrin giebt, wenn solche nicht vorhanden sind, und umgekehrt bei Vorhandensein der Glucose oder des Dextrins eine Reduction der Fehling'schen Lösung scheinbar ausbleibt. Derartige Unregelmässigkeiten waren stets wahrzunehmen, wenn Muskelflüssigkeit, Leber und ähnliche an löslichen Albuminkörpern reiche Substanzen in Arbeit genommen wurden. Es gelang Béchamp, in überzeugender Weise darzuthun, dass die Albuminkörper in der That die stattgefundene Reduction der Fehling'schen Lösung vollkommen zu verschleiern im Stande sind, und dass dieselben auf der anderen Seite in manchen Fällen umgekehrt selbst eine röthliche Färbung mit Fehling'scher Lösung hervorrufen, welche irriger Weise auf Glucose oder Dextrin könnte schliessen lassen. Man hat jedoch ein sehr einfaches Mittel zur Hebung aller Zweifel zur Hand, abgesehen davon, dass in dem zuletzt angedeuteten Fall kein eigentlicher Niederschlag, sondern nur eine rothe Trübung der ziemlich transparent bleibenden Flüssigkeit entsteht. Wenn man nemlich nach dem Kochen

Essigsäure zusetzt, so entsteht alsbald ein weisser Albuminniederschlag, wenn nur Albuminkörper vorhanden waren; derselbe ist jedoch kupferfarbig bei Anwesenheit von Glucose oder Dextrin. Man soll daher vor Zusatz der Essigsäure keinen zu schnellen Schluss auf Vorhandensein oder Fehlen dieser beiden Stoffe ziehen. Die Eigenschaft, die Zuckerreaction zu verschleiern, kommt nicht allen Albuminarten in gleichem Grade zu, sie ist z. B. dreimal so stark beim Pankreasalbumin, als beim Albumin des Hühnereiweisses; ferner nimmt dieses Vermögen bedeutend zu mit dem Beginn des Fäulnissprocesses und schliesslich kommt es dem Dextrin gegenüber noch in auffälligerer Weise zur Geltung, als bei der Glucose. (Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XXI. pag. 458.).

#### Ursache der Gummisecretion.

Wie bekannt, stammt die als Senegalgummi bezeichnete Sorte des arabischen Gummi von Acacia Verek, und man nahm bisher als alleinige Ursache des Ausschwitzens von Gummi bei dieser Pflanze die in Folge heisser trockener Winde entstehenden Risse in der Rinde an. Nach Martins gesellt sich jedoch hierzu eine weitere Veranlassung in der Ansiedelung einer Schmarotzerpflanze, für welche der Name Loranthus senegalensis vorgeschlagen wird, auf den Stämmen und Zweigen dieses Gummibaums. Da, wo diese Loranthusart sich ins Holz der Acacia Verek einsenkt, findet eine besonders reichliche, leider mit einer Verkümmerung des betreffenden Zweiges verknüpfte Absonderung von Gummi statt, welche allerdings nicht erst durch diesen Parasiten veranlasst, aber deren Abfluss durch ihn auf rein mechanische Weise sehr erleichtert wird.

Der fragliche Loranthus hat viele Aehnlichkeit mit unserer einheimischen Art, einen staudenartigen Habitus und lederartige, nach dem Abfallen starke Narben hinterlassende Blätter. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XXI, pag. 502.).

Dr. G. V.

## Unrysarobin, Araroba- oder Arariba-, Bahia- oder Goa-Pulver.

Unter dem Namen Chrysarobin oder Goa-Pulver wendet man in Indien ein gelbes Pulver mit grossem Erfolg gegen gewisse Hautkrankheiten an, welches wahrscheinlich identisch ist mit dem zu gleichem Zwecke in Bahia und Brasilien verwendeten Bahia-Pulver (Poh. di Bahia). Es kommt wahrscheinlich von dem in Südamerika einheimischen Ararobaoder Arariba-Baume, der den Caesalpinien verwandt ist und zu den Leguminosen gehört, und wird über Goa nach Indien importirt.

Nach Attfield enthält das Goa-Pulver einen glucosidartigen, einen bittern und einen gummiartigen Körper, welche sämmtlich durch kochendes Wasser ausgezogen werden, jener fällbar durch Bleizucker, dieser durch Bleiessig. Der in kochendem Wasser unlösliche Antheil des l'ulvers giebt an heisses Benzol bis zu 16-20 Procent des Gesammtgewichts Chrysophansäure ab, so dass man im Chrysarobin die reichlichste Quelle für diesen interessanten Körper hat.

Beim Erhitzen des Chrysarobins sublimirt etwas Chrysophansäure, ebenso setzen sich beim Erkalten des wässrigen Decocts gelbe Flocken in geringer Menge ab, welche Chrysophansäure sind. (The Pharmac. Journ. and Transactions. Third Ser. Nr. 246. March 1875. P. 721.).

## Goapulver und dessen Anwendung bei Hautkrankheiten.

Dieses Pulver, welches in Goa fabricirt wird, besteht nach Attfield aus:

> Feuchtigkeit circa 1 %. Zuckerstoff Bitterstoffe Eine Art Arabin " 80 bis 84 %. Chrysophansäure , 2 %. , 5,5 %. , 0,5 %. Harzkörper Holzfaser Mineralstoffe (Asche)

Nach einigen soll es vorkommen in einer Flechte, welche in grosser Menge aus Mozambique exportirt wird, nach anderen soll es das trockne Mark eines Baumes sein, welcher in die Ordnung Caesalpinia gehört. Nach Indien wird es in Masse eingeführt und zur Heilung der Eingeborenen von acutem Anfalle der terpes circinatus vortheilhaft äusserlich und innerlich verwendet. Das Bahiapulver soll mit dem Goapulver identisch sein. Der grosse Gehalt an Chrysophansäure kann wo möglich Concurrenz der Rhabarber machen. (Répert. d. Pharmac. Tome III. Juin 1875. p. 236. Journal de thérap.).

## Eosin, ein neuer Farbstoff.

Prof. A. W. Hofmann hat den unter obigem Namen seit kurzem in den Handel kommenden Farbstoff einer Untersuchung unterworfen. Der Name ist abgeleitet von Ews -Morgenröthe -. Der Farbstoff stellte ein braunrothes Pulver dar, in welchem hier und da metallisch grün schillernde Flächen glitzern, ist in Wasser und Alkohol löslich, in der Farbe an Rosanilin erinnernd, aber mehr ins Granatrothe überspielend. Es zeigte sich stickstofffrei und entwickelte beim Erhitzen Ströme von HBr, während Kohle mit KBr gemischt im Rückstand blieb. Versetzt man die Lösung in H2 O mit einer Säure, so fällt eine ziegelrothe amorphe Substanz, die offenbar die Säure des Salzes ist und sich in Alkohol und Aether löst. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man sie in wohl ausgebildeten, schwach gelblichen Prismen von der Zusammensetzung C20 H8 Br4 O5. Diese Formel findet ihre Bestätigung durch das Baryumsalz, welches durch Sättigung der rohen Säure mit Baryumcarbonat in schwer löslichen, goldgrün schimmernden Krystallen  $\mathbb{G}^{20}$  H<sup>6</sup> Br<sup>4</sup> BaO<sup>5</sup> erhalten wird.

Das entsprechende Silbersalz fällt als dunkelrothes amorphes Pulver. Versetzt man die tiefroth gefärbte Lösung des Kaliumsalzes (Eosin) mit KOH, so geht die Farbe beim Erhitzen in schwarzbraun über; Säure fällt eine gelbbraune, die ursprüngliche Säure nicht mehr enthaltende, Substanz. Das saure Filtrat giebt an Aether einen krystallisirbaren Körper ab, welcher sich als dibromirtes Resorcin  $\mathbb{C}^6$  H $^4$  Br $^2$  O $^2$  herausstellt. Obige harzige Substanz wird beim Kochen von  $\mathrm{HNO}^3$  angegriffen und lässt Nitrophtalsäure erhalten. Danach war zu erwarten, dass das Eosin das Phtaleïn (resp. das Kaliumsalz) des Dibromresorcins ist. Hiernach musste sich seine Synthese ausführen lassen durch Bromirung des Fluorescins

 $\mathbb{C}^{20}$  H<sup>12</sup>  $\mathbb{O}^5$  + 8Br =  $\mathbb{C}^{20}$  H<sup>8</sup> Br<sup>4</sup>  $\mathbb{O}^5$  + 4 HBr oder auch durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Dibromresorein

 $2C^{6} H^{4} Br^{2} O^{2} + C^{8} H^{4} O^{3} = C^{20} H^{8} Br^{4} O^{5} + 2H^{2} O.$ 

Der Versuch bestätigte diese Ansicht; das erhaltene Product löste sich mit prachtvoll granatrother Farbe in verdünnter Natronlauge; durch eine Säure abgeschieden und aus Eisessig umkrystallisirt lieferte es dieselben gelblichen Prismen, wie das Handelsproduct. (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 62. 1875.).

#### Bromwasserstoffsaures Eserin.

Unter dem Namen Eserin hat sich das von A. Vée entdeckte wirksame Princip der Calabarbohne im Chemikalienhandel und im Arzneischatz der Augenärzte eingebürgert. Letztere verwenden bis jetzt ausschliesslich das neutrale schwefelsaure Eserin, welches eine mehr oder minder gelbrothe Masse bildet und mit der grossen Mehrzahl der Eserinsalze den Uebelstand theilt, sehr hygroscopisch und nicht krystallisirbar zu sein. Duquesnel hat nun in dem bromwasserstoffsauren Eserin ein Salz gefunden, welches in sternförmig gruppirten Krystallen und krystallinischen Krusten erhalten werden kann, sich an der Luft nicht verändert und sich in Wasser leicht zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit auflöst. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XXII. pag. 48.).

## Pilocarpin.

Dem London Pharmaceutical Journal theilt A. H. Gerrard mit, dass er das wirksame Princip des Jaborandi in Form eines Alkaloïds, welches er Pilocarpin nennt, hergestellt zu haben glaube. Er hat diesen Körper isolirt, indem er das mit fünfzigprocentigem Weingeist aus dem Jaborandi bereitete weiche Extract mit Wasser digerirte, das ziemlich eingedampfte Filtrat mit Ammoniak fällte, den Niederschlag durch Schütteln mit Chloroform in diesem aufnahm und die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überliess. Uebrigens giebt er selbst zu, dass noch eine geringe Menge verunreinigender Substanzen dem so gewonnenen Pilocarpin anhaften mögen. (The Pharmacist, Chicago. Juni 1875.).

Dr. G. V.

# Die verschiedenen Methoden Phosphor in Substanz

anderen Substanzen einzuverleiben, um ein brauchbares pharmac. Präparat zu haben, welches eine bestimmte Menge Phosphor enthält und längere Zeit unverändert behält, unterwirft Mehu folgender Kritik:

1) Phosphorharz, aus Colophonium sowohl als aus Tolubalsam bereitet, enthält abgesehen von seiner gefährlichen Bereitung eine gewisse Menge amorphen Phosphor. Beim Zerreiben nimmt ausserdem der fein zertheilte Phosphor Sauerstoff auf, wird oxydirt und an der Luft roth gefärbt. Mit Wasser oder Alkohol zerrieben setzt sich fein zertheilter Phosphor ab. Im Magen selbst ist dieses Phosphorpräparat unlöslich und unschmelzbar.

2) Phosphorwachs, dessen Schmelzpunkt 68° ist, geht in

Pillenform gegeben unverändert ab.

3) Amorpher Phosphor in Pillenform ist unwirksam. Phosphor in Alkohol gelöst giebt eine saure Flüssigkeit, indem ein Theil Phosphor beim Lösen in PO<sup>5</sup> übergeführt wurde. In Glycerin, oder in Glycerin und Alkohol, wird kein besseres Präparat erhalten, ausserdem scheiden diese Lösungen nach einiger Zeit Phosphor aus, wozu der Wassergehalt Veranlassung giebt. Mit Wasser gemischt lassen diese Lösungen Phosphor sofort fallen.

4) Wallrathphosphor ist ebenwohl nicht besser als das Phosphorharz und wird durch Licht, selbst zerstreutes Licht

gelb gefärbt.

5) Phosphoräther ist seiner Flüchtigkeit wegen nicht gut zu empfehlen und beeinträchtigen der Gehalt an Wasser und Alkohol das Löslichkeitsvermögen des Aethers. In Wasser ist dieser Phosphoräther ausserdem nicht löslich, so dass, wenn Mixturen zugemischt, er Phosphor in Substanz fallen lässt.

Verf. hält unter allen Methoden Phosphor in Substanz dem Kranken zu geben, das Phosphoröl für das beste pharmaceut. Präparat. Er bereitet es aus reinem Mandelöl, welches in einer Porzellanschaale erhitzt wird. Bei 150° tritt eine Entfärbung des Oeles ein, wenn es unverfälscht war. Ist die Temperatur bis 250° gesteigert, so lässt man halb erkalten und filtrirt dieses Oel in eine sehr trockne und reine Flasche. Es kann ½4 seines Gewichtes Phosphor lösen; am besten wird aber nur eine 1°/<sub>0</sub> Lösung gemacht, welche mit einigen Tropfen Aether bedeckt, sich Jahre lang unverändert erhält.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele verhindern nicht die Phosphoreszens des Phosphoröles. (Répert. de Pharmacie. Tome III. Juin 1875. p. 321.).

Bl.

## Aschen- und Extractgehalt verschiedener Theesorten.

Der Aschengehalt von 24 Proben, aus Originalkisten entnommen, betrug nach Wigner im Durchschnitt

5,66 Proc., davon in Wasser löslich 3,01, in Salzsäure

löslich 2,21, Kieselsäure 0,44.

Zwölf andere Proben von Detailhändlern bezogen gaben im Durchschnitt

5,77 Proc., davon in Wasser löslich 2,99, in Salzsäure löslich 2,22, Kieselsäure 0,56.

Vier Proben echter Thee, besondere Sorten

5,57 Proc., davon in Wasser löslich 2,92, in Salzsäure löslich 2,10, Kieselsäure 0,55.

Durchschnitt von allen 40 Proben

5,68 Proc., davon in Wasser löslich 3,00, in Salzsäure löslich 2,20, Kieselsäure 0,48. (?)

Anders stellte sich das Resultat bei 21 Proben von nachweisbar verfälschtem oder unechtem, zum Theil stengli-

gen Thee, nemlich:

8,78 Proc., davon in Wasser löslich 2,12, in Salzsäure löslich 3,00, Kieselsäure 3,66. Die Differenz der einzelnen Proben unter sich ging von 3,53 bis 47,01 im Totalaschengehalt und von 0,76 bis 3,19 des in Wasser löslichen Antheils.

Der Extractgehalt war bei 25 Proben durchschnittlich 31,35 Proc., Minimum 8,53, Maximum 41,65, der Aschengehalt dieser Extracte durchschnittlich 4,16, Minimum 1,53, Maximum 6,44. (The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 203. May 1874. p. 909.). Wp.

# Agave Americana.

Der aus den Blättern dieser Pflanze gepresste Saft soll ein vortreffliches Antiscorbuticum sein. (*The Pharmac. Journ.* and Transact. Third. Ser. No. 233. Decbr. 1874. p. 461.). Wn

#### Oel aus Nux vomica.

Beim Eindampfen eines wässrigen Auszugs von 150 C. Brechnuss erhielt Bullack nach und nach 5 Pinten eines Oels, welches sich in der Ruhe und nach dem Erkalten des Extracts an der Oberfläche ausgeschieden hatte. Dasselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, die saure Flüssigkeit gab, mit kohlensaurem Natron übersättigt, zunächst einen wachsartig sich zusammenballenden, nach 24 Stunden einen gelatinösen Niederschlag. Der erstere enthielt Strychnin und Brucin, letzteres vorwiegend, der zweite Niederschlag war Thonerde. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 226. Octbr. 1874. p. 326.). Wp.

# Constitution des Tannen - und Pappelholzes.

Während einige Forscher, wie Payen, Fremy und Terreil das Holz nur als ein mechanisches Gemenge verschiedener Bestandtheile ansehen, betrachtet J. Erdmann dasselbe als eine chemische Verbindung und zwar als eine sehr complicirte Verbindung dreier Gruppen: einer zuckerbildenden, einer aromatischen und einer Cellulosegruppe. Neuerdings kommt Stutzer in seiner Arbeit "Ueber die Rohfaser der Gramineen" zu dem Schlusse, dass eine aromatische Gruppe in der Zellwand präformirt nicht enthalten sei. Bei so verschiedenen Ansichten hielt es Fr. Bente angemessen, Erdmanns Arbeit über die Zusammensetzung des Tannenholzes wieder aufzunehmen. Zur Annahme der obenerwähnten 3 Gruppen gelangte Erdmann dadurch, dass sich nach ihm gereinigtes Tannenholz mit HCl in Traubenzucker und einen Rückstand spalten lässt, der beim Schmelzen mit KOH Brenzcatechin- (also der aromatischen Reihe angehörige) Körper liefert, beim Behandeln mit HNO3 aber Cellulose hinterlässt. Er nannte darauf hin das gereinigte Tannenholz Glycolignose von der Formel C<sup>30</sup> H<sup>46</sup> O<sup>21</sup>, behauptend, dass diese beim Behandeln mit HCl sich spalte in Traubenzucker und Lignose C<sup>18</sup> H<sup>26</sup> O<sup>11</sup>. Verfasser stellte zunächst "gereinigtes" Tannenholz dar durch Auskochen des geraspelten oder geschliffenen Holzes mit ganz verdünnter Essigsäure und nachfolgendes Ausziehen mit heissem Wasser, Alkohol und Aether. Das trockne Product ist die sogenannte "Glycolignose." Bei der Elementaranalyse erhielten Erdmann und ebenso Bente Zahlen, die mit den nach der Theorie des ersteren erforderlichen ziemlich gut stimmen. Eine gleiche Uebereinstimmung fand aber nicht statt in Betreff der aus "Glycolignose" resultirenden Lignosemenge, trotzdem Verfasser genau nach Erdmanns Angabe die Glycolignose mit verdünnter HCl (1 Vol. von 1,12 spec. Gew. auf 2 Vol.  $\mathrm{H}^2\,\Theta$ )  $^1/_4$  Stunde lang unter Ersatz des verdunsteten  $\mathrm{H}^2\,\Theta$  kochte, dann mit  $\mathrm{H}^2\,\Theta$ , verdünnter warmer Ammoniaklösung, wieder mit  $\mathrm{H}^2\,\Theta$  und schliesslich mit Alkohol auf einem Filter auswusch. Bente erhielt durchschnittlich 70,025  $^0/_0$  Rückstand, Erdmann dagegen 60-65  $^0/_0$ , während die von ihm aufgestellte Gleichung 56,33  $^0/_0$  Lignose erfordert:

 $G^{30} H^{46} G^{21} + 2 H^2 G + 2 G^6 H^{12} G^6 + G^{18} H^{26} G^{11}$ . Glycolignose. Traubenzucker. Lignose.

Ausserdem müssten sich  $48,51\,^{0}/_{0}$  Traubenzucker bilden, während Herr Bente durchschnittlich nur  $25,01\,^{0}/_{0}$  erhielt.

Wie Erdmann, so erhielt auch Bente beim Schmelzen der Lignose mit KOH brenzcatechinähnliche Körper, ausserdem aber auch Bernsteinsäure und, wie zu erwarten, Oxalsäure. Soviel dürfte demnach gewiss sein, dass sich der aromatischen Reihe angehörige Körper neben Traubenzucker und Cellulose ausser den genannten organischen Säuren aus dem Holze erhalten lassen. Ob man aber die "Glycolignose" als rein chemische Verbindung auffassen darf, wagt Verfasser noch nicht zu entscheiden; denn existirt die Glycolignose wirklich als constante, chemische Verbindung, so muss die "Lignose" bei gleichbleibender Behandlung stets in gleichem Verhältniss aus derselben entstehen, während sehr wechselnde Zahlen erhalten wurden.

Nach Erdmanns Methode gereinigtes Pappelholz hatte genau die Zusammensetzung, wie das Tannenholz. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 476.).

# Das Gas der Aepfel

hat C. Bender untersucht. Presst man Aepfelmark, so beobachtet man leicht ein Auftreten von Gasbläschen. Verfasser fing diese unter den günstigsten Bedingungen über Quecksilber auf, möglichst geschützt gegen den Zutritt von atmosphärischer Luft. Die Analyse ergab

 $40,20~^{0}\!/_{\! 0}$  Kohlensäure, 0,43  $^{0}\!/_{\! 0}$  Sauerstoff, 59,37  $^{0}\!/_{\! 0}$  Stickstoff,

Das Gas der Aepfel enthält also nur CO2 und N (Okann nicht gut darin sein, denn es ist bekannt, dass jede Berührung des Aepfelmarks mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft eine Bräunung des ersteren hervorruft) und zwar in wechselnden Mengen, wie anderweitige Analysen zeigten. Aeltere Aepfel, namentlich morsche enthalten eine grössere Menge CO2. Die Frage nach der Bildung des Gases lässt sich wohl kaum vorläufig beantworten. Es lässt sich vermuthen, dass die Kohlensäure das Product einer fortwährenden Gährung innerhalb der Aepfel ist, hervorgerufen durch ein Ferment, welches in den Zeiten der Reife sich bildet. Die gefundenen analytischen Resultate fordern zu weiteren Untersuchungen auf. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 112.).

# Respiration von Wasserpflanzen und über eine mit Wasserstoffabsorption verbundene Gährung.

Jos. Böhm hat seine Untersuchungen über Wasserpflanzen fortgesetzt und u.A. folgende Resultate gewonnen:

- 1) Bei der Respiration von Wasserpflanzen in atmosphärischer Luft wird viel weniger O verbraucht als unter sonst gleichen Verhältnissen von Landpflanzen.
- 2) In gleicher Weise bilden Wasserpflanzen in einer sauerstofffreien, aber sonst indifferenten Atmosphäre viel weniger CO<sup>2</sup> als unter gleichen Verhältnissen die Landpflanzen.
- 3) Todte Wasserpflanzen haben die Eigenschaft H zu absorbiren.
- 4) Manche Wasserpflanzen, z.B. Fontinalis und Ranunculus aquatilis erleiden, wenn sie gekocht und noch heiss in H gebracht werden, unter andauernder Entwicklung von H die Buttersäuregährung.
- 5) Bei Landpflanzen wurde eine Absorption von H bisher nicht beobachtet. Dieses Absorptionsvermögen scheint nur jenen Pflanzen zuzukommen, welche die Sumpfgasgährung erleiden können. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 752.).

# Ueber Gährungsgase aus Sumpf- und Wasserpflanzen.

Versuche, die Jos. Böhm, in obiger Richtung anstellte, führten zu folgenden Resultaten:

- 1) Bei Luftabschluss unter Wasser erleiden viele Sumpfpflanzen die Buttersäuregährung.
- 2) Die eigentlichen Wasserpflanzen und viele Sumpfpflanzen (z. B. Alisma Plantago) entwickeln unter gleichen Bedingungen Sumpfgas. Diese Entwicklung unterbleibt, wenn die Pflanzen vor der Einfüllung in die Apparate gekocht wurden; es tritt dann nur Buttersäuregährung auf.
- 3) Die Flüssigkeit, in welcher Pflanzen während längerer Zeit in Sumpfgasgährung begriffen waren, reagirt stark alkalisch; es findet sich in derselben Ammoniak.
- 4) Der Zerfall der Cellulose bei der Sumpfgasgährung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung

$$C^6 H^{10} O^5 + H^2 O = 3 CO^2 + 3 CH^4$$
.

5) In Folge der Ammoniakbildung von im Wasser verwesenden Pflanzen wird durch das verdunstende Wasser gebundener Stickstoff wieder den Landpflanzen zugeführt. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 634.).

C. J.

#### Lebensfunction der Pilze.

Um Licht über die vielbestrittene Behauptung zu verbreiten, dass bei der Athmung der Pilze neben Kohlensäure auch Wasserstoff abgeschieden werde, brachte Muntz eine Anzahl Exemplare von Agaricus campestris in ein abgeschlossenes Volumen Luft, andere in reinen Stickstoff und schliesslich weitere in eine Kohlensäure-Atmosphäre. In dem ersten Fall war von einer Wasserstoffabscheidung keine Spur zu entdecken, dagegen wurde solche in den beiden anderen Fällen, also unter dem Einfluss einer sauerstofffreien Atmosphäre, unzweifelhaft nachgewiesen. Als Quelle dieses Wasserstoffs wird der Mannit zu betrachten sein, welcher jenen abspaltet, um in Glucose überzugehen, die dann sofort in Kohlensäure und Alkohol zerfällt, welchen letzteren man denn auch in der That in dem Pilzgewebe nachweisen konnte, ein Vorgang, dessen Aehnlichkeit mit der Umwandlung, welche die Bierhefe erleidet, sofort in die Augen springt. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XXII. p. 33.). Dr. G. V.

## Die Wurzelrinde von Chionanthus virginica Lin.

enthält nach Richard S. Justice Saponin. 7000 g. der gepulverten Rinde wurden in einem Percolator sorgfältig mit starkem Alkohol erschöpft. Das Percolat war klar, röthlich braun mit bitterm Geschmack und dem Geruch der Rinde und ergab nach der Verdunstung 25 Procent Extract von sehr bitterm Geschmack, völlig löslich im Alkohol und Wasser, theilweise löslich in Aether, unlöslich in Chloroform.

Aus diesem Extract wurde nach Rochleder's Angabe das Saponin dargestellt durch Fällung der wässrigen Lösung mit Barytwasser, Ausfällen des Baryts durch Kohlensäure, Eindampfen des klaren Filtrats und Trocknen auf Glastafeln bei niedriger Temperatur. Es wurde so ein strohgelbes Pulver erhalten, das in Wasser völlig löslich war und in Lösung beim Schütteln schäumte.

Dies Saponin erlitt durch Schwefelsäure keine Farbenveränderung, Salpetersäure färbte es röthlich braun, Aetzkali roth, Eisenchlorid grünlich. Es bedarf noch weiterer Untersuchung, ebenso der in der Rinde erhaltene Bitterstoff. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. p. 195 seq.).

### In Sanguinaria canadensis

hat Wayne Puccin gefunden und Newbold Sanguinaria-Säure. Lewis C. Hopp weist nach, dass Puccin nicht existirt, und dass die Sanguinaria-Säure ein Gemenge von Citronen- und Aepfelsäure sei. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. p. 193 seq.).

# Oreodaphne Californica Nees, Lauraceae

untersuchte Heamy. Die Heimath der Pflanze ist Californien, die Küste des Stillen Oceans, wo dieselbe ein beträchtliches Alter und bedeutende Grösse erreicht und an feuchten, schattigen Orten wächst. Sie blüht im Juni. Das Holz ist in der Tischlerei sehr geschätzt und wird wegen seines Gehalts an ätherischem Oel von Insecten nicht angegriffen. Die Bewohner des Landes glauben, dass man durch Schlafen in der Nähe des Baumes Asthma bekomme. Das Einathmen seines Geruches erregt Schwindel und starken Kopfschmerz.

Alle Theile des Baumes enthalten ätherisches Oel, die Blätter das meiste, etwa 4 Proc. Es ist strohfarbig, klar, mit stechend aromatischem Geruch, ähnlich wie eine Mischung von Muskatnuss mit Cardamom. Der Geschmack ist warm und campherartig. Es brennt mit heller, rauchender Flamme; sein specifisches Gewicht ist 0,936. Es ist löslich in etwa 1000 Th. Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Einathmen des Oeles erregt Schwindel und Kopfschmerz, wirkt demnach auf das Nervensystem. Silver empfiehlt das Riechen an dem Oel gegen Nasenkatarrh und nervösen Kopfschmerz.

Die fractionirte Destillation ergab 10,962 g. bei 190° bis 202° C.; eben soviel bei 202° bis 205° C.; eben soviel zwischen 205° bis 220° C.; 7,308 g. zwischen 220° bis 230° C.; 3,654 g. zwischen 230° bis 245° C. Der Rückstand war dunkel und von dicker Consistenz. Der Siedepunkt der ersten Fraction war 175° C.; der zweiten 180° C.; der dritten 185° C.; der vierten 196° C.; der fünften 214° C.; der sechsten 220° C. Es scheint desshalb die Existenz zweier Oele in dem rohen Oel sehr wahrscheinlich, doch konnte bei 24 stündigem Kühlen mit Eis keine Trennung bewirkt werden.

Fortgesetzte Destillationen ergaben einen reinen Kohlenwasserstoff als farblose, klare Flüssigkeit mit angenehmem aromatischem Geruch. Geschmack wie Cardamom. Specifisches Gewicht 0,894 bei 15,5°C., Siedepunkt 175°C. Er ist sehr flüchtig und leicht entzündlich und brennt mit leuchtender, schwach rauchender Flamme. Er ist fast unlöslich in Wasser, löslich in etwa 5 Volum. Alkohol von 95 Proc.; er löst Jod mit tief rother Farbe, giebt mit Salpetersäure erhitzt eine heftige Reaction unter Entwicklung von salpetriger Säure, mit Schwefelsäure erhitzt, entsteht eine dicke, röthliche Mischung, die schwarz wird und schweflige Säure entwickelt.

Ore oda phn ol wird der oxydirte Antheil des rohen Oels genannt und wird zwischen 175° bis 220° C. erhalten. Es ist eine ölige, strohgelbe Flüssigkeit mit stechendem, durchdringendem Geruch; Geschmack warm campherartig; specifisches Gewicht 0,960. Es ist sehr leicht entzündlich, brennt mit heller Flamme unter Ausstossung stechender Dämpfe und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Siedepunkt 210° C. Es löst Jod unter geringer Wärmeentwickelung zu einer braunrothen Lösung. Mit Schwefelsäure behandelt entwickelt sich Wärme unter Ausstossung schwefliger Säure. Salpeter-

säure giebt in der Kälte keine Reaction, in der Wärme eine heftige Reaction unter Entwicklung salpetriger Säure.

Oreodaphnen entsteht, wenn Oreodaphnol mit Metaphosphorsäure in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas destillirt wird. Es ist hell strohgelb und hat einen stechenden terpentinartigen Geruch. Der Geschmack ist warm campherartig mit nachfolgender, lange andauernder Schärfe. Specifisches Gewicht 0,934; Siedepunkt 204° C. Es brennt mit weisser Flamme unter Entwicklung stark stechender Dämpfe. Es ist löslich in etwa 4 Th. Alkohol von 95 Proc. Jod löst sich darin mit rothbrauner Farbe. Salpetersäure färbt es tiefroth mit Erhöhung der Temperatur und Entwicklung von salpetriger Säure; salpetrige Säure giebt eine heftige Reaction, Schwefelsäure rothbraune Färbung. Mit Natrium wurde keine Reaction beobachtet. Es ist desshalb der Kohlenwasserstoff, der aus Oreodaphnol durch Wasserentziehung entsteht.

Das rohe Oel enthält etwa 1 Th. des Kohlenwasserstoffs und 2 Th. Oreodaphnol, letzteres ertheilt ihm die eigenthümliche Schärfe. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII, 4. Ser. Vol. V. 1875. p. 105 seq.). R.

## Liatris odoratissima, Wilde Vanille.

Diese Pflanze kommt häufig in den sumpfigen Niederungen von Florida vor. Die Blätter derselben haben, frisch abgeschnitten, beim Zerquetschen einen unangenehmen Geruch, beim Trocknen aber entwickeln sie alsbald den Geruch nach Coumarin, welches nicht selten in feinen Krystallen die ganze Unterfläche der Blätter bedeckt. Sie werden in grosser Menge exportirt und als Parfum des Schnupftabaks verwendet. Im Lande selbst dienen sie als Schutzmittel gegen die Moskitos. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 234. Decbr. 1874. p. 489.). Wp.

## Japanisches Pfeffermünzöl,

flüssiges und festes, beginnt sich auf dem Englischen Markte zu zeigen. Es scheint von dem Europäischen und Amerikanischen nicht verschieden zu sein. Das feste Oel entspricht dem bekannten Pfeffermünzeamphor oder Menthol, welcher auch in dem Europäischen Oele nur in verhältnissmässig viel geringerer Menge enthalten ist. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 251. April 1875. p. 825.).

#### Ricinusbohnen

werden nach einem Briefe aus Californien für den Markt in folgender Weise präparirt. Täglich werden die reifen Aehren mit der Hand abgepflückt, in Sacke gebracht und auf einen Platz geschüttet, der glatt und hart, wie eine Dreschtenne ist. Hier springen die Aehren durch die Sonnenhitze auf und lassen die Bohnen ausfallen. Das Stroh wird täglich entfernt, die Bohnen zusammengeschaufelt, in einer Fegemühle gereinigt, in Säcke gepackt und so auf den Markt gebracht. In der Zeit, in welcher ein Feld abgelesen wird, ist es schon wieder für eine zweite Ernte bereit, wie bei Baumwolle. Die Ernte beginnt im August und wird auf 7500 Kilog, für den Acker veranschlagt, im Preise von 8 Cents das Kilog., etwa 60 Dollar für den Acker. Es giebt schwerlich eine Cultur, die so leicht auszuführen ist und so guten Ertrag liefert. (Med. and Surg. Rep. - American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. p. 85.). R.

## Camphorisirtes Phenol

beschreibt Bufalini. Löst man gleiche Theile Carbolsäure und Campher in Alkohol und lässt die Mischung 13 Stunden stehen, so steigt eine gelbliche, ölige Schicht an die Oberfläche. Dies ist das camphorisirte Phenol, das man am besten so darstellt, indem man 1 Th. Carbolsäure mit 2 Th. Campher in einem Gefässe mischt und einige Stunden stehen lässt. Es bildet sich ein röthlich-gelbes Oel, das mit Wasser gewaschen wird. Es riecht nach Campher, ist in Wasser unlöslich, doch löslich in Alkohol und Aether. Nach seinen Versuchen schliesst Bufalini: 1) Das camphorisirte Phenol hat die gleiche Wirkung wie Carbolsäure, ist jedoch weniger gefährlich. Es kann äusserlich und innerlich angewandt werden, z. B. bei Intestinalfieber. 2) Es verbessert böse Wunden und tödtet die Parasiten, die bei gewissen Krankheiten auftreten, wie bei Septicaemia, typhösem Fieber. 3) Es ist der Carbolsäure vorzuziehen, da es nicht deren Nachtheile hat. 4) Auf Wunden gebracht reizt es diese nicht, ätzt nicht und desorganisirt ihre Substanz nicht und kann in grossen Gaben angewandt werden ohne Vergiftungserscheinungen zu bewirken. (Kansas City Med. Journ. - American Journal of Pharmacy, Vol. XL VII. 4. Ser. Vol. V. 1875. p. 84.).  $R_{\cdot \cdot}$ 

## C. Bücherschau.

Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. VI. Aufl.

Soeben wurden versandt Bd. I. Abth. 1. Liefer. 6—8 und Bd. III. Liefer. 17—20, wodurch letzterer Band zum Abschluss gelangte und eingehender besprochen werden kann.

Das Handbuch von Gmelin hat sich schon längst den Werth der Unentbehrlichkeit für jeden Chemiker erworben, da es kein Sammelwerk giebt, was so vollständig alle Angaben leicht und fasslich wieder gegeben enthält, welche in irgend einer Weise auf Chemie Bezug haben. Es dient demnach als Nachschlagewerk bei allen wissenschaftlichen Untersuchungen, um sowohl die bisher erkannten Verbindungen und Elemente zu finden, wie namentlich möglichst vollständig die einschlagende Literatur in Notizen. Schwer ist es nun, ein solches Sammelwerk auf der Höhe der Zeit zu erhalten, noch dazu bei der jetzigen so rasch und durchgreifend vollzogenen Umgestaltung in der Chemie. Dieser Aufgabe gerecht zu werden, hat sich nun schon lange Zeit Kraut bemüht und gewiss wird gern jeder Chemiker demselben Dank aussprechen, gern anerkennend Mühe und Arbeit, gern das Gelungene im Werke selbst. Eine Reihe Mitarbeiter unterstützen die Redaction so, dass jeder derselben bestimmte Abtheilungen bewältigt.

Prof. Naumann in Giessen bearbeitet die erste Abtheilung des ersten Bandes, den allgemeinen theoretischen Theil. Hier finden sich in sehr fasslicher Weise die neuen Bearbeitungen in reicher Zahl, namentlich in logischer Weise geordnet. Die 1. Lieferung beginnt mit "Materie, Element, Atom und Molekul, dann "Unerschaffbarkeit und Unerreichbarkeit des Stoffes und der Energie," (vielleicht hätte hier eine einfachere Ueberschrift genügt, wie Kraft und Stoff), sodann folgt "Arbeitswerth der Wärmeeinheit," Wärmebewegung der Molekule und Atome" u. s. w. Diese Ueberschriften geben genügend ein Bild der nun gebotenen Auffassung; sobald der Theil beendet, wird eine ausführlichere Besprechung folgen.

Der nunmehr fertig vorliegende dritte Band ist von Dr. L. M. Joergensen in Kopenhagen bearbeitet und zählt 1388 Seiten, die vorige Auflage nur 858, demnach eine Vermehrung von mehr als die Hälfte. Der Band umfasst wie früher die Metalle von Jn bis Os in früherer Reihenfolge, jedoch vervollständigt durch Indium und Thallium. Die Nomenclatur für die Verbindungen ist die frühere geblieben, sicher zu grossem Nutzen für die allgemeine Verbreitung des Werkes, in der Schreibweise der Formel wird jedoch der Neuzeit Rechnung getragen, wenn auch so, dass bei den Sauerstoffsalzen Metall und Säureradical getrennt und in der Mitte durch den beiden zukommenden Sauerstoff gebunden bezeichnet wird. Vielleicht wäre es zweckmässiger gewesen, die alte Schreibweise, mit den neuen Aequivalentzahlen ganz beizubehalten, wie z.B.  $K^2\Theta$ ,  $S\Theta^3$  oder dann sofort zur Wasserstoffsubstitutionstheorie überzugehen, wie  $K^2S\Theta^4$ bedeutet. Jedoch betrachte ich im Ganzen diese Formelschreibung für den Gmelin als Nebensache, da der Hauptwerth in der möglichst vollständigen Zusammenstellung der bis heute gebotenen Untersuchungen und Entdeckungen im Gebiete der Chemie liegt. Diese Aufgabe ist in allen Stücken, soweit ich nachsehen konnte, glücklich gelöst und so muss

auch diese Ausgabe des dritten Bandes Jedem empfohlen werden, dem es darum zu thun ist, ein vollständiges Handbuch der Chemie zu besitzen.

Februar 1876.

Dr. E. Reichardt.

Das Mikroscop und seine Anwendung. Ein Leitfaden bei mikroscopischen Untersuchungen für Apotheker, Aerzte, Medicinalbeamte, Schullehrer etc. von Dr. Hermann Hager. Fünfte durchgesehene und vermehrte Auflage. Mit 184 in den Text gedruckten Abbildungen. Berlin 1876. Verlag von Julius Springer. 8. 148 S.

Ein Werk, welches binnen zehn Jahren fünf Auflagen erlebt, spricht für seine Zweckmässigkeit wohl selbst; für Jeden, welcher sich ein Mikroscop anschaffen will oder Untersuchungen, die nicht rein wissenschaftlichen Characters sind, damit vornehmen will, enthält das Buch eine Fülle oft sehr detaillirter Belehrungen und Winke. Die Anordnung des Stoffes ist in der neuen Auflage dieselbe geblieben, wie in der vorhergehenden. An eine kurze Beschreibung des Mikroscops und seiner Theile unter Hinzufügung der nöthigen physikalischen Erläuterungen schliessen sich Anweisungen für Ankauf und Prüfung des Mikroscops, zum Gebrauche desselben, zur Darstellung und Aufbewahrung mikroscopischer Objecte; hierauf folgt die mit zahlreichen guten Abbildungen durchwebte specielle Beschreibung einer Anzahl (gegen 50), in der Praxis oft zur mikroscopischen Prüfung gelangender Objecte; neu hinzugefügt sind diesen letzteren Artikel über Butter, zwei Arten Schwanzmonaden, die Krätzmilbe, die Reblaus und das Räderthierchen.

Die äussere Ausstattung des Buches macht der Verlagshandlung alle Ehre. Mit der täglich grösser werdenden Verbreitung des Mikroscops wird sich auch der Kreis der Freunde dieses Werkes immer mehr erweitern.

Dr. E. Geissler.

Uebersicht der Normalgaben der Arzeneimittel mit tabellarischer Vorführung der Einzelgaben und der grössten Tagesgaben, sowie mit Berücksichtigung der Pharmacopoea Germanica bearbeitet von Carl Philipp Falck, Dr. und ordentl. Prof. d. Medicin, Director des Marburger pharmacologischen Instituts. Marburg. N. G. Elwert'sche Verlagsbuchhandlung. 1875.

Das vorliegende Werkchen, welches für Aerzte berechnet, doch auch für die Pharmaceuten von Interesse ist, enthält die materia medica nach der zur Zeit am cultivirtesten aller pharmacologischen Hülfswissenschaften der "Chemie" classificirt. Die Auswahl der aufgeführten Arzneimittel geschah auf Grund der Pharmacop. Germ. und sind die officinellen Namen ohne Stern, die sonst gebräuchlichen Sachen mit einem Stern versehen.

Normalgaben werden bekanntlich die Gaben der Arzneimittel, welche bei dem Manne von mittlerern Körperverhältnissen und mittlerer Reizbarkeit die mustergültige Wirkung üben. Sie bilden die Basis und den Ausgang der pharmacologischen Gabenlehre. Für anders beschaffene Personen leiten sie sich daraus nach ganz einfachen Regeln ab. Die 86 Arzneimittel, zu welchen die Reichspharmacopoë Maximaldosen zufügte, bilden für sich einen geschlossenen Kreis, der seine besondern Regeln und Gesetze hat. Daneben existirt aber auch ein zweiter Kreis, welcher alle jene Mittel enthält, die der erste Kreis ausschliesst. Im ersten Fallle ist bei dem Uebersteigen der höchsten Gabe das Zufügen des! nöthig, was beim zweiten Kreis überflüssig ist.

Verfolgen wir den Text des Werkehens weiter, so gelangen wir zunächst an das Capitel über das Apothekergewicht. Verfasser führt uns das System des Unzen- und Grammengewichtes vor, führt die preussische Reductionstabelle des Unzengewichts in Grammengewicht an und sagt, dass diese beim Receptschreiben zwar ganz brauchbar sei, doch im allgemeinen aller wissenschaftlichen Schärfe entbehre und knüpft daran die genaue Reductionstabelle des Unzengewichts in Grammengewicht in der Weise, dass

```
1 Gran = 0,061 g.

1 Scrupel = 1,218 ,

1 Drachme = 3,654 ,

1 Unze = 29,232 ,

1 Pfund = 350,783 ,
```

ist. Die wissenschaftliche Schärfe liegt hier jedenfalls wohl nur in der ganz genauen Umrechnung. Wollte Verfasser dieses weiter ausführen und tiefer begründen, so möchte ihm dies missglücken, denn es ist ohne grosse Weiterungen rein unmöglich, auf den gewöhnlichen Wegen der Officinen die Mittel für sich allein (ohne Verreibung oder Verdünnung) so genau zu wägen, dass sie mit der obigen Tabelle übereinstimmen. Zweitens ist es auch noch lange nicht erwiesen, dass 0,061 g. viel mehr wirken als 0,06 g. und umgekehrt. Für den Apotheker hingegen sind es mühevolle und zeitraubende Manipulationen, derartige Wägungen auszuführen. Das oben angegebene System ist jedenfalls unpractisch und unbequem; auch die preussische Reductionstabelle könnte zum gewöhnlichen Gebrauch beim Receptschreiben in der Weise geändert werden, dass

```
= 0.05 \text{ g}.
                          7 Drachmen
 1 Gran
                                         -
10 Gran
           = 0,50,
                          8 Dr. oder 1 Unze ==
                                              30 ,,
 1 Scrupel = 1,0 ,,
                          2 Unzen =
                                             55 ,,
                                        == 100 ,,
\frac{1}{2} Drachme = 2,0 ,,
                          3 Unzen
 1 Drachme = 4;0 ,,
                                        = 125 ,,
                         4 Unzen
4 Scrupel = 5,0 ,,
                                        == 150,0 ,,
                         5 Unzen
                         6 Unzen
7 Unzen
8 Unzen
2 Drachmen = 7,5 ,,
                                        == 175,0 ,,
3 Drachmen = 10,0 ,,
                                       =210,0 ,,
4 Drachmen = 15,0 ,,
                                       =250,0,
 5 Drachmen = 20,0 ,,
                         9 Unzen
                                      =275,0,
 6 Drachmen = 22,5 ,,
                        10 Unzen
                                        = 300,0,
```

zu rechnen sind, wodurch dem Arzte leichtes Rechnen und dem Apotheker bequemes Wägen geboten wird. Was dieses System an sogenannter wissenschaftlicher Schärfe entbehrt, bringt es an Zweckmässigkeit doppelt bei.

Das Werkehen selbst führt tabellarisch die Einzelgaben, die grössten Tagesgaben und in einer 3. Spalte sonstige Bemerkungen auf. Bei narkotischen Mitteln sind die Zahlen fett gedruckt und unterstrichen.

Die Medicamente sind in 10 grosse Classen getheilt, die wieder in Unterclassen, Ordnungen und Reihen zerfallen. Was in keine dieser Abtheilungen passte, ist als besonderer Anhang dazu abgehandelt. I. Classo umfasst die Erzmetalle, also Quecksilber, Silber, Gold, Eisen, Mangan, Zink, Kadmium, Wismuth, Blei, Kupfer, Antimon, Arsenik und Chrom, sowie deren Präparate und Zubereitungen.

II. Classe enthält die Gesteinmetalle. Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium, Baryum, Calcium, Magnesium, Aluminium und ihre Ver-

bindungen.

III. Classe birgt die Metalloide. Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff und ihre Verbindungen.

IV. Classe behandelt die Säuren, Cyanverbindungen und Gerbsäuren und zwar Verbindungen des Schwefels, des Phosphors, des Stickstoffs, des Kohlenstoffs mit Sauerstoff; ferner Wasserstoffsäuren, organische Säuren und ihre Salze, dann Cyanverbindungen, Gerbsäure und ihre Verwandten und Chromogene, Gerbstoff.

In der V. Classe sind die Alkohole und ihre Abkömmlinge, sowie einige Producte der trockenen Destillation untergebracht, z. B. die einsäurigen Alkohole der Methyl- und Vinylreihe und mehrsäurige Alkohole der Methylenreihe, dann folgen Producte der trockenen Destillation, wie Holzessig, Theer, Kreosot, Paraffin, Carbolsäure, Petroleumäther, Benzin, Naphthalin etc.

VI. Classe bespricht organische Basen. Alkaloïde. Es gehören dahin Coniin, Nicotin, Methylamin, Anilin, Atropin, Hyosciamin, Physostigmin, Muscarin, Strychnin, Coffein, Morphin, Aconitin, Chinin, Berberin, Emetin, Veratrin, Colchicin, Solanin und dazu Gehöriges.

VII. Classe hat Glucoside und andere eigenthümliche Pflanzen- und Thierstoffe, und zwar rein bittere Mittel, wie Enzian; bittere auflösende Mittel wie Taraxacum, Marrubium etc.; bittere schleimige Mittel, wie isländisches Moos, Huflattig etc.; bittere gewürz hafte Mittel, wie Pomeranzenschalen, Citronenschalen etc. Antiseptische Glucoside und Bitterstoffe. Acria. z. B. Senf, Rad. Levistici, Tubr. Jalap., Fol. Sennae, Ol. Ricini, Rheum. Scharfe harn- und schweisstreibende Mittel, wie Rad. Senegae, Cortex Mezerei, Fol. Uvae ursi, Canthariden, Coccionella etc. Wurmtreibende Mittel. Flor. Cinae, Santonin. Rhizom. Filiis, flores Kusso etc.

Narkotische Mittel. Fol. Digital. Herb. Lobeliae, Fol. Toxicodendi. Herb. Cannab. ind. Secal. cornut. etc.

VIII. Classe. Aetherische Oele und dazu Gehöriges z.B. aromatische Wurzeln, aromatische Rinden und Hölzer, aromatische Kräuter und Blätter, aromatische Blüthen, aromatische Früchte und Samen, Kampferarten und Moschus.

IX. Classe. Harze, Chromogene und Farbstoffe. Zuerst folgen die Balsame und Weichholze wie Terpenthin, Styrax, Perubalsam, dann die Hartharze, wie Resina Pini, Benzoë, Oliban. Mastix, Elemi u. s. w., dann die Schleimharze, Asa födit., Euphorbium, Galban. Ammoniac. etc., ferner Farbstoffreiche Vegetabilien 1) Wurzeln, wie Rad. Alkann, Rad. Curcum etc., 2) Rinden und Hölzer, wie Cortex Frangul., Lignum Campechian. etc., 3) Kräuter, als Herb. Isatis etc., 4) Blüthen, wie Crocus etc., 5) Früchte, z. B. Fructus Gardeniae u. s. w. und zum Schluss Farbstoffreiche Thiere wie Coccionella.

X. Classe beschäftigt sich mit den Kohlenhydraten, Glyceriden, Albuminaten und sonstigen Nährstoffen. (Diätetica im ärztlichen Sinne). Zuerst folgen die chemischen Factoren der zusammengesetzten Nahrungsmittel oder Nährstoffe im stricten Sinne. A. Stickstofffreie Nährstoffe. 1) Kohlehydrate und Verwandtes z. B. Zuckerarten, sogenannte Süssstoffe, Stärke und Achnli-

ches, Gummi und Verwandtes, Pektinstoffe. 2) Glyceride, z. B. Monobutyrin, Monopalmitin etc. B. Stickstoffhaltige Nährstoffe und zwar Albuminate und Proteinstoffe, Albuminoïde. Amidartige Verbindungen des thierischen Organismus. Die stickstoffhaltigen Säuren des thierischen Organismus. Die als Gemenge nachgewiesenen Nahrungsmittel. A. Landwirthschaftliche, technische und professionelle Präparate, z. B. Fette, Oele und Talge. Producte mit vorherrschenden Kohlehydraten, wie Honig, Lackritzen etc. Präparate aus Cerealien, z. B. Gebäck, Malz. Präparate der Milch, wie Käse, Sahne, Molken. Präparate des Fleisches, als Fleischbrühe, Fleischextract u. s. w. Glutinreiche Producte, z. B. Colla piscium, Leim u. s. w. B. Ganze Pflanzen und mechanisch abgetrennte Theile davon. Zellenpflanzen, Carrageen etc. 1) Wurzeln und Knollen, z. B. Kartoffeln, Salep, Rad. Althaeae etc. 2) Stengel, Blätter und drgl., wie Spargel, Flores Malvae etc. 3) Früchte und Samen, wie Weizen, Roggen, Kastanien, Cacao etc. C. Ganze Thiere und mechanisch getrennte Theile davon. 1) Wirbellose Thiere, als Krebse, Schnecken, essbare Muscheln. 2) Wirbelthiere, z. B. Fische, Geflügel und Säugethiere.

Dem Werkchen sind zwei sehr zweckmässige Tafeln zum Erlernen der, durch die Pharm. German. festgestellten, Maximalgaben beigefügt. Das Ganze schliesst mit einem sehr übersichtlichen alphabetischen Register. Die Druckfehler finden auf der letzten Seite ihre Berichtigung.

Das Werkehen ist mit grossem Fleiss bearbeitet, obgleich wir uns erlauben möchten, Einiges daran zu bemängeln. Oft sind bei den einzelnen Mitteln die Verhältnisszahlen ihrer einzelnen Bestandtheile fortgelassen, bei andern hingegen zugefügt, z. B. Extr. Rhei comp. und Pulv. Magnes. c. Rheo etc., ebenso fehlt bei verschiedenen narkotischen Tincturen, z. B. Tinct. Colchic. und Acetum Colchic. das Verhältniss, in welchem sie bereitet sind. Bei Hydrarg. chlorat. mite vapor. parat. ist dieselbe Dosis angegeben, wie bei dem gewöhnlichen Calomel, obgleich eine energischere Wirkung des erstern bekannt ist.

Bei Oleum Crotonis hätte erwähnt werden können, dass es ein Gemisch aus Glyceriden der Stearin-, Palmitin-, Myristin- und Laurinsäure ist und der wirksame Theil als Hautentzünder unter dem Namen Crotonal bekannt ist. Bei den Droguen ist theilweise die Stammpflanze angeführt, theils fortgelassen z. B. Cort. Condurango. Den meisten chemischen Producten ist die Formel beigefügt, bei manchen auch fortgelassen. Bei Veratrin z. B. fehlt dieselbe, die von Sabadillin ist nicht C<sup>82</sup> H<sup>66</sup> N<sup>2</sup> O<sup>26</sup> sondern C<sup>40</sup> H<sup>26</sup> N<sup>2</sup> O<sup>10</sup>, bei Jervin fehlt noch + 4 HO. Die Formeln sind nicht immer nach ein und derselben Schreibweise behandelt, es sind vielmehr fast alle Schreibweisen in dem Werkchen vertreten und möchten wir die Formeln künftighin lieber weglassen oder wenigstens genau nach einer Schreibweise handhaben. Diese Kleinigkeiten sind in einer zweiten Auflage in dem sonst so kurzen und dabei doch so lehrreichen Büchelchen leicht anzuführen und sei es hiermit aufs Wärmste empfohlen.

Jena im November 1875.

C. Schulze.

## ARCHIV DER PHARMACIE.

5. Band, 4. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

## Einige practische Versuche mit der Sonnenblume.

Von G. C. Wittstein.

Im Innern von Russland, sowie in Ungarn, wird die Sonnenblume (Helianthus annuus) in grosser Menge cultivirt, um aus ihrem Saamen ein fettes Oel zu gewinnen, welches sich den besten Speiseölen anreihet, während die dabei verbliebenen Presskuchen ein gutes Viehfutter abgeben.

Da diese Pflanze bei uns bis jetzt nur wenig Beachtung gefunden hat, ihr Anbau aber keinen Schwierigkeiten unterliegt und, ausser den genannten Producten, auch noch den Vortheil darbietet, sumpfige Districte nach und nach auszutrocknen, so dürften die nachfolgenden Erfahrungen wohl geeignet sein, strebsame Landwirthe zu Cultur-Versuchen damit im Grossen zu veranlassen.

Auf einem bayerischen Tagwerk (40000 bayer. Quadratfuss = 3407 Quadratmeter) können bequem 16000 Pflanzen zur vollkommen kräftigen Entwicklung bis zum reifen Saamen gebracht werden. Jedes Exemplar treibt bekanntlich mehrere Blüthenscheiben, welche untereinander sehr ungleich an Grösse und mithin auch in der Menge der darin befindlichen Saamen sind. Durch Wägung vieler frischer Exemplare wurde ermittelt, dass 1 Pflanze durchschnittlich 5½ Kilog. schwer ist, wovon ¼ Kilog. (250 g.) auf die Saamen kommen. Von den übrigen 5 Kilog. nimmt der Stengel allein die Hälfte in Anspruch, die Blätter, Blüthenscheiben und Wurzel wiegen also

290 G. C. Wittstein, Einige practische Versuche mit der Sonnenblume.

zusammen  $2^{1}/_{2}$  Kilog. Hieraus folgt, dass der Gewichtsertrag eines Tagwerks an

Stengeln 40000 Kilog. = 800 Centn. Blättern, Blüthenscheiben und Wurzeln 40000 " = 800 " saamen 4000 " = 80 " beträgt.

Stengel, Blätter und Blüthenscheiben sind reich an Salpeter, verbrennen daher, nach dem Trocknen angezündet, unter lebhaftem Funkensprühen, verhältnissmässig leicht.

Wurzel, Stengel, Blätter und (entsaamte) Blüthenscheiben eines Exemplares zusammen klein geschnitten, verloren beim Trocknen an der Luft 68 Proc., dann bis zu 110° C. erhitzt, weitere 4,25 Proc., also im Ganzen 72,25 Proc. oder nahezu  $^3/_4$  ihres Gewichts an Feuchtigkeit. Die rückständigen 27,75 hinterliessen beim Verbrennen 1,9 Asche, welche folgende procentische Zusammensetzung hatte.

3,676 Kalium.

1,092 Natrium.
44,011 Kali.
9,851 Kalk.
5,291 Magnesia.
0,280 Alaunerde.
0,170 Eisenoxyd.
5,004 Chlor.
1,344 Schwefelsäure.
6,968 Phosphorsäure.
0,687 Kieselsäure.
21,626 Kohlensäure.

100,000.

Verbindet man die Basen und Säuren in der Weise miteinander, wie die Asche sie enthält, so bekommt man folgende Uebersicht: G. C. Wittstein, Einige practische Versuche mit der Sonnenblume. 291

```
62,199 kohlensaures Kali
2,930 kohlensaures Natron
7,000 Chlorkalium
2,772 Chlornatrium
4,210 kohlensaurer Kalk
13,916 phosphorsaurer Kalk
0,672 phosphorsaure Alaunerde
0,323 phosphorsaures Eisenoxyd
5,291 Magnesia
0,687 Kieselsäure
```

100,000.

Demgemäss müssten beim Auslaugen der Asche mit Wasser (zum Zweck der Darstellung von Pottasche) fast 75 Proc. aufgelöst werden, und die durch Eindampfen der Lauge zur Trockne gewonnene Pottasche 82,83 Proc. kohlensaures Kali enthalten.

Die erste dieser Voraussetzungen ist richtig, nicht aber die zweite, denn sobald die Asche mit Wasser in Berührung kommt, setzt sich der phosphorsaure Kalk mit einer Portion des kohlensauren Kalis zum Theil in kohlensauren Kalk und phosphorsaures Kali um, und verringert dadurch den Gehalt der Lauge und somit auch der Pottasche an kohlensaurem Kali. In der That ergab ein mit der fertigen — beiläufig gesagt, schneeweissen — Pottasche eigens angestellter Versuch, dass sie nicht 82,83 sondern nur 75,50 Proc., also 3/4 ihres Gewichts kohlensaures Kali enthielt; immer noch genug, um diese Pottasche als eine preiswürdige erscheinen zu lassen.

Eine Calculation des Ertrags eines Tagwerks an Pottasche aus den darauf gezogenen Sonnenblumenpflanzen (exclusive Saamen) ergiebt, mässig angeschlagen, Folgendes. Die auf einem solchen Terrain geernteten 16000 Exemplare, im Gewicht von 80000 Kilog. oder 1600 Centner, hinterlassen durch Verbrennen  $30^{1}/_{2}$  Ctr. Asche, und diese liefern 23 Ctr. Pottasche. Der Anbau dieser Pflanze verspricht also schon von diesem einen Gesichtspunkte aus, ein gewinnreiches Ge-

schäft zu werden; um wie viel mehr, wenn man den Werth des Saamens noch mit in Rechnung bringt.

Es giebt bekanntlich schwarzweissen und weissen Sonnenblumensaamen. Das Verhältniss der Schale zum Kern ist weder im Allgemeinen, noch bei jeder Sorte constant, und ebenso schwankt der Gehalt der Kerne einer jeden Sorte an fettem Oele, wie mehrere Proben auswiesen.

So lieferten 100 Gewichtstheile

- a) schwarzweisser Saame 41 Hülse, 59 Kern und diese 26 Oel,
- b) schwarzweisser Saame (andere Sorte) 60 Hülse, 40 Kern und diese 16,25 Oel,
  - c) weisser Saame 44,6 Hülse, 55,4 Kern und diese 28 Oel,
- d) weisser Saame (andere Sorte) 42,5 Hülse, 57,5 Kern und diese 25 Oel.

Es variirte mithin der Gehalt an Hülse von 41 - 60 Proc.

Nicht ganz so stark schwankte der Procentgehalt des Kerns an Oel, denn es lieferten 100 Gewichtstheile Kern von

a) 44 Gewichtstheile Oel.

Diese Oelmengen wurden durch Extraction mit Aether erzielt, repräsentiren also den vollständigen Gehalt daran, und würden natürlich weniger betragen haben, wenn blosse Pressung angewandt worden wäre. Man darf demnach beim Pressen im ungünstigsten Falle nicht über 12 Proc. vom Gewichte des ganzen Saamens, und nicht über 30 Proc. vom Gewichte des Kerns an Oel erwarten.

Wenn es sich aber um Ermittlung des durchschnittlichen Ertrags einer bestimmten Fläche an Saamen und Oel handelt, so muss das Mittel der gefundenen Werthe zu Grunde gelegt werden. Da nun, wie bereits angegeben, auf einem Tagwerk eirca 80 Centner Saamen zur Reife gelangen, und da ferner das Mittel der gefundenen Oelmengen = 22 Proc. des ganzen

Saamens beträgt, so würden die 80 Ctr. Saamen auf dem Wege der Extraction 17,6 Ctr. Oel und 62,4 Ctr. Rückstand, auf dem Wege der Pressung 14,4 Ctr. Oel und 65,6 Ctr. Rückstand liefern.

Bei dieser Gelegenheit sah ich mich in der chemischen Literatur nach einer vollständigen Aschen-Analyse des Sonnenblumensaamens um, konnte aber keine finden, und habe daher auch diese Lücke ausgefüllt. In Erwägung jedoch, dass es sich dabei nur um Beantwortung der Frage handelte, was und wie viel an Mineralstoffen der Saame dem Boden entzieht, wurde eine Bausch-Analyse angestellt, d. h. Schale und Kern nicht separirt, sondern der ganze Saamen dazu verwendet.

Bis zu 110° C. erwärmt, verlor der (vorher gebrochene) Saame 6 Proc. Wasser.

100 g. lufttrockner (schwarzweisser) Saame hinterliessen, vorsichtig in einer Porzellanschaale verbrannt, 4,173 g. kohlefreie Asche von alkalischer Reaction. Wasser entzog ihr 0,846 g. oder 20,273 Proc.\*)

Procentische Zusammensetzung der Asche.

14,475 Kali.

4,714 Natron.

1,405 Natrium.

6,811 Kalk.

10,960 Magnesia.

0,227 Alaunerde.

1,427 Eisenoxyd.

2,162 Chlor.

2,086 Schwefelsäure.

31,848 Phosphorsäure

10,811 Kieselsäure.

13,074 Kohlensäure.

100,000.

<sup>\*)</sup> H. Ludwig und Kromayer (Archiv der Pharm. 1859. XCIX. 1) erhielten von den lufttrocknen Kernen 4,2 Asche, woraus Wasser nur 0,4 oder 9,523 Proc. aufnahm.

# Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat.

Eingesandt durch Prof. Dragendorff.

1) Beiträge zur Chemie des Kaffees.

Von stud. pharm. Osk. Levesie.

Vor etwa drei Jahren wurden hier durch Herrn Dr. Rudolph Weyrich darüber Untersuchungen angestellt, ob beim Kaffee der Gehalt an den wichtigeren Bestandtheilen - Caffein, Aschenbestandtheilen, Calcium, Phosphorsäure als Werthmesser für die Qualität dienen könne, oder mit anderen Worten, ob der grössere oder geringere Wohlgeschmack, welchen wir bei Genuss einer Kaffeesorte empfinden, in irgend einer Relation zum Gehalte an einer der obengenannten Substanzen steht. Die Antwort\*) fiel verneinend aus. 25 untersuchte Kaffeesorten aus den verschiedensten Theilen der Erde von sehr verschiedener Qualität und sehr verschiedenen Preisen zeigten gerade in Bezug auf die Menge dieser Bestandtheile eine merkwürdige Uebereinstimmung, oder wo diese fehlte wiederum durchaus keine Relation zur Qualität. Bei allen 25 Sorten, mit Ausnahme einer, machte der Gehalt an Aschenbestandtheilen zwischen 4 % und 5 % vom Gewichte der Saamen (4,00 - 4,94) aus. Die einzige Sorte, welche weniger Asche hatte (3,83 %), war der feinste Plantagen-Jamaica. Alexandria - Mocca und aus Javasaat gezogener Westindischer, sowie Myssore hatten fast genau dieselbe Aschenmenge (4,19 — 4,21 %) ebenso Preanger, secunda native Ceylon, Jamaica-Feldkaffee und Santos (4,80 - 4,82 %) etc. Bei 7 Sorten Kaffee von sehr ungleichem Werthe schwankte der Kaligehalt zwischen 50,99 % und 64,61 % vom Gewichte der Asche, aber während ein Alexandria-Mocca 50,99 % hatte, fand sich in einem Afrikanischen Mocca 64,61 %, im Myssore und Santoskaffee resp. 55,26 % und 55,63 %. Ebenso gab der Gehalt an Phosphorsäure, welcher zwischen

<sup>\*)</sup> Ein Beitrag zur Chemie des Thees und Kaffees. Diss. Dorpat 1872.

6,9 % und 15,51 % vom Gewichte der Asche variirte, keinerlei Anhalt, denn er war fast gleich gross beim feinsten braunen Preanger und beim Jamaica-Feldkaffee (8,89 % und 8,78 %, deren Preise sich wie 2 1/2:1 verhalten, beim gelben Menado, Alexandria-Mocca, Costa Rica und secunda native Ceylon (9,27 %, 9,21 %, 9,30 %, und 9,23 %) deren Preise wie 4,6: 4,1: 2,8: 2,3 sich verhalten etc. Gleiches muss endlich über den Caffeingehalt ausgesagt werden. Wenn sich derselbe innerhalb der Grenzen von 0,67 - 2,21 % bewegte, so ergaben 3 Kaffeesorten von gleichem Preise, feinster Plantagen - Jamaica, prima Surinam und Preanger Procentgehalte von resp. 1,43; 1,78 und 0,93, es ergab der schlechteste Santos ebensoviel Caffein wie der feinste Plantagen-Jamaica (1,46 % und 1,43 %) und Jamaica Feldkaffee hatte ebensoviel Caffein wie feinster gelber abgelagerter Mocca (0,67 % und 0,64 %).

War nun auch wenig Aussicht vorhanden mit Hilfe anderer Bestandtheile von Seiten der Chemie eine Werthbestimmung des Kaffees ermöglichen zu können, so wurden doch zur Erledigung dieser Frage einige Versuche ausgeführt, welche für mehrere der bereits von Weyrich analysirten Kaffeesorten den Gehalt an Fett, an Schleim, ferner der Summe von Kaffeesäure und Kaffeegerbsäure, sowie endlich an Cellulose feststellen. Ueber die Resultate dieser Arbeit soll in Folgedem referirt werden.

I. Fettbestimmung. Zum Zweck dieser musste der Saame zunächst möglichst fein zerkleinert werden. Er wurde im Luftbade bei 100°—110° entwässert und dann auf der Kaffeemühle gemahlen. Das so erlangte grobe Pulver wurde nun in einem Mörser weiter zerrieben, bis es etwa die Feinheit des in unseren Apotheken vorräthigen Pulvis Althaeae hatte.\*) Von einer grösseren Menge dargestellten Pulvers

<sup>\*)</sup> Nur wenn das Pulver diesen Grad der Feinheit besitzt, geben vergleichende Bestimmungen übereinstimmende Resultate. Gröbere Pulver geben weit geringere Ausbeute an Fett, weil der Petroleumäther sie nicht durchdringt.

wurden zur Fettbestimmung 2,5 g. abgewogen, dieselben mit 5 g. leicht siedenden Petroleumäthers 36 Stunden macerirt, dann wurde der Auszug abfiltrirt, das Pulver auf dem Filter so lange mit Petroleumäther ausgewaschen, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit auf blauem Schreibpapier verdunstend, keinen Fettfleck mehr hinterliess. Die Petroleumätherfiltrate wurden in Schalen mit parallelen Wandungen verdunstet und nachdem sie bei längerem Erwärmen auf 100° constantes Gewicht angenommen hatten, gewogen.

Das Resultat der Untersuchung ist, dass

- 1) Feinster Plantagen-Jamaica 14,765 %
- 2) " grüner Mocca 21,795 "
- 3) Perl-Plantagen-Ceylon 14,875 ,,
- 4) Washed Rio 15,950 ,,
- 5) Costa Rica 21,120 ,
- 6) Malabar 18,800 ,,
- 7) Ostindischer Kaffee eines hiesigen Materialisten

à 42 Kop. pr.  $\mathcal{U}$ . 17,000 ,, Fett enthielten. Die Preise für 1 und 3 verhalten sich wie 4,0:2,6, die von 2 und 5 wie 4,9:2,8, die von 3 und 5 wie 2,7:2,6, d. h. aus dem Fettgehalte lässt sich kein Hülfsmittel für Beurtheilung der Qualität einer Kaffeesorte herleiten.

II. Schleimbestimmung. Es ist fast unmöglich, gepulverte Kaffeebohnen in der Art mit Wasser zu behandeln, dass man filtrirbare Auszüge, aus denen der Schleim gefällt werden könnte, erhielte. Aus diesem Grunde wurde eine Schleimbestimmung so ausgeführt, dass zunächst 2,0 g. des feinen Saamenpulvers mit 8 C.C. Wasser 36 Stunden lang macerirt und dann dem Gemische 24 C.C. Weingeist von 90 — 93 % Tr. zugegeben wurde. Nach nochmaliger 24 stündiger Maceration wurde filtrirt und das Pulver auf dem Filter mit Weingeist nachgewaschen. Man erhielt so einen alkoholischen Auszug A, in welchem Kaffeesäure und Kaffeegerbsäure vorhanden war und einen in Alkohol unlöslichen Rückstand B, bei welchem man sicher sein konnte, dass er frei von Zucker und S bstanzen, welche alkalische Kupferlösung reduciren können,

war. Der Filterrückstand B wurde in einen Kochkolben gebracht und bei aufgesetzter Rückflussvorrichtung mit 100 C.C. Wasser unter Zusatz von 4 g. Schwefelsäure 8 Stunden gekocht. Die Abkochung wurde dann wieder filtrirt, das Filtrat durch Nachwaschen mit destillirtem Wasser auf 250 C.C. gebracht und in dieser Flüssigkeit der Zuckergehalt ermittelt. In der Regel wurden drei Titrirungen ausgeführt, welche nahe übereinstimmten und aus denen dann der Schleimgehalt (Amylum ist in den Kaffeebohnen nicht vorhanden) berechnet wurde, in der Voraussicht, dass sein Aeq. zu dem des Zuckers sich wie 162: 180 verhalte. Man fand im

Feinsten Plantagen-Jamaica 25,335 % Schleim.

" grünen Mocca	22,6	29	"
Perl-Plantagen-Ceylon	22,85	,,	"
Washed Rio	27,405	"	"
Costa Rica	20,655	"	"
Malabar	25,83	"	"
Ostindischer Kaffee	24,4	"	"

Hier ist die Uebereinstimmung so gross, dass man auch diese Ergebnisse für die Werthbestimmung nicht weiter gebrauchen kann.

III. In dem alkoholischen Filtrate A. war bei keiner der Kaffeesorten Zucker nachzuweisen, es enthielt an festen Substanzen ausser Caffein und wenig Fett fast nur Kaffeesäure und Kaffeegerbsäure, welche nach dem Abdestilliren des Weingeistes und nach längerem Trocknen bei 100°—110° hinterblieben.

Das Gewicht dieser Rückstände beoder nach Abzug
trug beim
des Caffeins

Feinsten Plantagen-Jamaica	24,185 %	22,755 %
" grünen Mocca	23,730 "	23,090 "
Perl-Plantagen - Ceylon	22,465 "	20,935 ,,
Washed Rio	22,100 "	20,960 "
Costa Rica	23,240 ,,	22,060 "
Malabar	21,615 "	20,735 "
Ostindischer Kaffee	20,500 "	19,490 ,,

IV. Cellulosebestimmung. Die mit Salpetersäure und Kaliumchlorat nach der Methode von Fr. Schulze ausgeführte Zellstoffbestimmungen hatten folgende Resultate. Es enthält

Feinster Plantagen-Jamaica	33,77	0/0
" grüner Mocca	29,96	. , , ,
Perl-Plantagen-Ceylon	36,042	22
Washed Rio	32,52	"
Costa Rica	33,05	"
Malabar	31,97	"
Ostindischer Kaffee	36,38	"

Mit Zuhülfenahme der von R. Weyrich mit denselben Proben ausgeführten Bestimmungen ergiebt sich die Zusammensetzung obiger Kaffeesorten zu

	Caffein,	Fett.	Schleim.	Kaffeesäure. und Gerb- säure.	Cellulose.	Asche.	Kali.	Phosphor.
Perl - Plantagen - Ceylon Washed Rio Costo Rica Malabar	1,53 ,, 1,14 ,, 1,18 ,, [0,88 ,,	14,76 % % % % % % % % % % % % % % % % % % %	22,6 ,, 23,8 ,, 27,4 ,, 20,6 ,, 25,8 ,,	23,1 ,, 20,9 ,, 20,9 ,, 21,1 ,, 20,7 .,	29,9 ,, 36,0 ,, 32,5 ,, 33,0 ,, 31,9	3,8 °/ <sub>0</sub> 4,1 ,, 4,0 ,, 4,5 ,, 4,9 ,, 4,3 ,,	2,13 ,,	0,31 % 0,42 , 0,27 , 0,51 , 0,46 , 0,60 ,

Addirt man die Zahlen der ersten sechs Rubriken, so ist die Summe etwas über hundert. Dieses Resultat erklärt sich daraus, weil mit der Kaffeesäure und Gerbsäure geringe Mengen von Fett isolirt waren, die demnach zweimal in Rechnung gebracht sind.

2) Untersuchung des gebrannten Kaffees auf Cichorien.

Von Stud. pharm. A. Franz.

Es ist empfohlen worden\*), zum Nachweis eines Cichorienzusatzes zum gebrannten Kaffee den wässrigen Auszug des

<sup>\*)</sup> Chem, Centrbl. Jahrg. 5 p. 64 aus Polyt. Notizbl. B. 28 p. 383.

Gemisches mit Eisenoxydsulfat und wenig Ammoniak zu versetzen und nach dem Filtriren die Farbe der zugelaufenen Flüssigkeit zu beachten. Während reiner Kaffee ein hellgelbes Filtrat liefert, giebt der Cichorien haltende Auszug eine dunkelbraune Flüssigkeit. Die Methode kann, wenn es sich um Erkennung grösserer Cichorienzusätze handelt, ganz gut verwendet werden, bei kleineren Mengen Cichorie ist das Resultat nicht immer ganz überzeugend. Es ist namentlich nicht gleichgültig, in welchen Mengenverhältnissen man den Kaffeeauszug mit Eisensalzlösung und Ammoniak mengt.

Anstatt der Eisenprobe verwendet Prof. Dragendorff zu demselben Zwecke eine Reaction mit Alaunlösung, welche ziemlich ähnlich der Eisenoxydlösung wirkt. Derselbe proponirte auch in seiner Vorlesung die Probe mit Kupferoxydacetat auszuführen. Letzteres giebt in den Kaffeeauszügen einen grünbraunen Niederschlag. Das innerhalb 5 Minuten von demselben abfiltrirte Fluidum ist gelblichgrün und wird bei Vermehrung des Kupferzusatzes ausgesprochen grün, endlich reingrün, schnell nachdunkelnd. Es ist zweckmässig, aus dem angegebenen Grunde den Zusatz von Kupferlösung auf das nothwendige Quantum zu beschränken und es hat sich bei mehreren von mir auf Wunsch von Prof. Dragendorff angestellten Controleversuchen als bestes Verhältniss ergeben, auf 2 C.C. eines mit 10 Th, mit destillirtem Wasser angefertigten Kaffeeauszuges 0,3 C.C. einer Lösung von Kupferacetat, welche 2,5 — 2,6 % des letzteren enthält, anzuwenden.

Cichorienauszüge geben unter denselben Umständen einen stärkeren braunen Niederschlag und ein rothbraunes Filtrat. Gemische von Kaffee mit Cichorie liessen sich, wenn die Menge der letzteren 10 % und mehr von der des Kaffees ausmachte, mit Sicherheit als solche erkennen.

Es lag zunächst die Frage vor, ob nicht bei solchen Gemischen aus der Menge Niederschlag, welche sie mit dem Reagens liefern, ein Ausdruck für die Menge des Cichorienzusatzes erlangt werden könne. In der That erhielt ich bei einer Versuchsreihe auf je 2 C.C. des im Verhältniss 1:10

durch halbstündige Digestion bei 100° mit dest. Wasser angefertigten Auszuges aus Gemischen von

80 % Kaffee und 20 % Cichorien 0,014 g. Niederschlag.

<b>4</b> 0	2>	"	"	60 "	"	0,015	"	"
30	29.	"	"	70 ,,	22	0,016	"	,,
20	,,	"	"	80 "	27	0,18	,,	,,
		22			22	0,0205	22	22

Die Differenzen sind hier doch aber nicht regelmässig genug, um sie für unseren Zweck zu verwerthen und es stellt sich dabei noch weiter der Umstand heraus, dass die Menge des Niederschlages aus ein und demselben Cichoriengemisch variabel ist, je nachdem der Niederschlag schnell oder langsam abfiltrirt wurde.

Auch für die qualitative Untersuchung ist die Zeitdauer des Filtrirens nicht gleichgültig. Je später nach dem Zusammenbringen mit Kupferlösung man das Filtrat betrachtet, um so dunkler ist es gefärbt. Aus diesem Grunde wurde oben gesagt, dass man innerhalb der ersten 5 Minuten die Färbung des Filtrates constatiren müsse. Man kann, um die Filtration zu beschleunigen, auf 2 C.C. Kaffeeauszug einen Tropfen einer 10 procentigen Leimlösung geben, bevor man das Kupfersalz hinzubringt.

Es fragt sich nun weiter, ob und wie weit die Sicherheit des Experimentes an eine bestimmte Kaffeesorte gebunden ist. Zur Erledigung dieser Frage wurden die mit einem hier gekauften Ceylonkaffee ausgeführten Versuche mit verschiedenen Kaffeesorten wiederholt und zwar

- 1) mit Afrikanischem Mocca,
- 2) " Guatamala,
- 3) " Native Ceylon,
- 4) " Singapore Java,
- 5) " West Java,
- 6) ,, St. Thome.

Das Resultat war bei allen Sorten das gleiche, das Filtrat nach Kupferfällung war höchstens bei 3 und 4 etwas mehr grün, wie bei den anderen Sorten gefärbt, aber bei

allen liess sich ein Zusatz von 10 % Cichorien sehr deutlich constatiren, falls mit reinem Kaffee zu gleicher Zeit ein Parallelversuch ausgeführt wurde. Selbst 5 % Cichoriengehalt machen einen bemerkbaren Unterschied, falls man die ersten Tropfen des Filtrates berücksichtigt. Wartet man längere Zeit, so gleicht sich durch Nachdunkeln die Färbung aus.

Es war endlich noch auf die Frage einzugehen, in wieweit stärkeres oder schwächeres Brennen das Resultat des Versuchs beeinflusse. Zur Erledigung dieser wurden die Kaffeeproben im Luftbade bei verschiedenen Temperaturen, welche genau controlirt wurden, gebrannt. Die ersterwähnten Versuche wurden mit bei 2000 geröstetem Kaffee ausgeführt, welche ungefähr den hier gewöhnlich in den Wirthschaften gebrauchten Kaffeebohnen entsprechen. Bei einer Temperatur zwischen 160° und 170°, welche wohl das Minimum von Hitze repräsentirt, welches zur Erlangung eines sehr hell gebrannten Kaffees angewendet werden kann, verhielten sich die Proben den obigen gleich, nur war das Filtrat nach Kupferzusatz heller, nach einiger Zeit mehr gelb als grün. Bei einer Temperatur über 200° geröstete sehr dunkle Saamen liefern ein etwas dunkleres, beim Nachdunkeln grünschwarz werdendes Filtrat, aber abgesehen davon, dass man nur in Ausnahmefällen mit einem so stark gerösteten Kaffee zu thun hat, liess sich doch auch hier noch der Cichorienzusatz von 10 % erkennen.

Auch bei der Cichorie musste der Einfluss des geringeren oder stärkeren Röstens ermittelt werden. Es wurde desshalb auch mit solchen experimentirt, welche nicht über 150° erhitzt waren, ferner mit bei 190° und solchen über 190° gebrannten. Der sehr helle Auszug der ersteren, die als etwas zu schwach gebrannt gelten konnten, war nach der Kupferfällung grün, aber dunkler als der des Kaffees. Der schwarzbraune Auszug der 190° ausgesetzten — die man wohl als normal gebrannte bezeichnen muss — wurde nach der Fällung und Filtration nur fast unmerklich heller. Die

über 190° erwärmten — stellenweise verbrannten — Cichorien gaben wieder einen helleren Auszug und auch ein helleres Filtrat, als die Normaleichorie.

3) Ueber forensisch chemische Nachweisung von Blut in wässrigen Flüssigkeiten.

Von Stud. med. Victor Schwartz.

Nachdem sich die älteren Methoden, für den Nachweis des Blutes und die auf den physiologischen Eigenschaften der Blutkörperchen, auf dem Verhalten des Blutes zu verschiedenen Reagentien, auf Zerlegung in seine einzelne Bestandtheile, als: Albumin, Fibrin, Eisen etc. beruhenden, für gerichtliche Fälle als unzureichend erwiesen hatten, gelang es Teichmann, eine grössere Garantie gewährende Methode des Blutnachweises zu finden. Teichmann machte auf die Haeminkrystalle, die sich bei Einwirkung conc. Essigsäure und Chlornatrium auf Blut, in Täuschungen kaum zulassenden Formen bilden, aufmerksam. Diese Methode wurde von Brücke modificirt, von diesem, Landerer und Anderen wiederholt geprüft und als sicher und höchst empfindlich empfohlen. Um aber zu günstigen Resultaten gelangen zu können, braucht man in erster Linie eine genaue Kenntniss der Technik der Methode und dann der Formen der zu suchenden Krystalle.

Einen gleichfalls höchst empfindlichen Nachweis und dieser eben erwähnten Blutprüfung würdig an die Seite zu stellen, gewährt uns die Spectralreaction. Auch muss die Guajakprobe erwähnt werden, die von van Deen entdeckt wurde und die seinen Versuchen und denen Limans nach eine so starke Empfindlichkeit besitzt, dass man durch sie Blut noch in einer Verdünnung von 1:6000 nachweisen könnte. Ueber diese fällt Liman\*) folgendes Urtheil: "Wenn die Guajakprobe nicht vorhanden ist, so kann man mit Sicherheit darauf

<sup>\*)</sup> Chem. Centrbl. 9. Jahrgang 1864. pag. 524. Zeitschrift für analyt. Chemie 1863. pag. 459.

schliessen, dass kein Blut zugegen ist, kommt sie jedoch aus, so kann man nicht mit Sicherheit auf Anwesenheit von Blut schliessen."

Ausgerüstet mit diesen Methoden und den weniger zuverlässigen chemischen und physikalischen Mitteln kann nun der competente Experte zur Beantwortung der richterlichen Frage schreiten, ob ein vorgefundener Fleck auf Holz, Stein, Zeug etc. von Blut herrühre. Wenn es aber nicht auf diese Frage ankommt, sondern darauf, ob eine vorliegende Flüssigkeit, denken wir uns Wasser, in welchem Jemand nach ausgeführtem Morde seine Hände gewaschen etc., Blut enthalte, so werden diese Hülfsmittel nicht ausreichen. Um diese letztere zu beantworten, stehen uns gewisse Fällungsmittel, durch welche in einer Flüssigkeit gelöste Blutbestandtheile gefällt werden können - Gerbsäure, Zinkacetat, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Chlor etc. — zu Gebote. Es fragt sich aber noch für einzelne derselben, wie weit ihre Fähigkeit, Blutbestandtheile zu fällen, geht und wie weit sie im Stande sind, Niederschläge zu liefern, deren Abstammung aus dem Blute auch durch andere Reactionen ausser Zweifel gestellt werden kann. Dass nicht jedes in einer wässrigen Flüssigkeit durch die genannten Fällungsmittel erzeugte Präcipitat von Blutbestandtheilen herrühre, dass es weitere mit dem Präcipitate erzielte Reactionen bedarf, um die Gegenwart von Blut ausser Zweifel zu stellen, liegt auf der Hand.

In vorstehender Arbeit, die ich unter Leitung des Herrn Prof. Dragendorff ausführte, habe ich die Grenzen für einige Bestimmungen des in Flüssigkeiten vorhandenen Blutes festzustellen gesucht und dieses zwar nur in Bezug auf Bildung der Haeminkrystalle, auf die Spectralreaction, auf Haemin resp. auf Haemoglobinspectrum\*) und — bei einigen Versuchen — die Guajakreaction. Zu Fällungsmitteln bediente ich mir der von J. W. Berg, Struwe, Gunnings und Anderen

<sup>\*)</sup> Auf das Haemoglobinspectrum wurde bei den mit Jodkaliumsolution erhaltenen Auszügen Rücksicht genommen. Auf das des Haematins bei den in Essigsäure löslichen Niederschlägen,

angewandten, nämlich des Zinkacetats, der Gerbsäure und in einem Versuche der Phosphormolybdänsäure. Endlich schien mir die Erörterung der Frage zweckmässig, wie weit in einer wässrigen Flüssigkeit neben Blut vorhandene Substanzen, wie Seife, Kochsalz, Harnbestandtheile etc. den Nachweis des Blutes beeinflussen. Als auf Blut zu untersuchende Flüssigkeiten, wählte ich daher ausser Brunnenwasser, Salz-Seifenwasser und Harn: demnach theile ich meine Versuche ein, in:

- I. Versuche mit in reinem Brunnenwasser\*) gelöstem Blute.\*\*)
- II. Versuche mit in Salzwasser\*\*\*) gelöstem Blute.
- III. Versuche mit in Seifenwasser†) gelöstem Blute.
- IV. Versuche mit in normalem Harn gelöstem Blute.

<sup>\*)</sup> Das Brunnenwasser im hiesigen pharmaceutischen Institute, mit welchem ich meine Versuche angestellt habe, enthält nach C. Schmidt's Analyse: in 10,000 Theilen

Schwefelsaures Kali KO, SO <sup>3</sup>	1,3686
Chlorkalium KCl	0,4181
Chlornatrium NaCl	1,8162
Chlorammonium NH4 Cl	0,0324
Chlorealcium CaCl	0,0598
Chlormagnesium MgCl	0,1682
Salpetersaure Magnesia MgO, NO5	1,9535
Phosphorsauren Kalk CaO, PO5	0,1328
Doppeltkohlensauren Kalk CaO, 2 CO2	4,9543
Doppeltkohlensaure Magnesia MgO, 2 CO2	3,3885
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul FeO, 2CO2	0,0414
Kieselsäure SiO <sup>2</sup>	0,2614
a ·	

Summa: 14,5952.

<sup>\*\*)</sup> In fast allen Versuchen wurde frisches Ochsenblut und zwar in den Versuchsreihen I, V, VII, IX, defibrinirtes in den anderen nicht defibrinirtes verbraucht.

<sup>\*\*\*)</sup> Das Salzwasser wurde dargestellt, indem zum Brunnenwasser 50 C.C. Chlornatriumlösung mit 17% Salzgehalt hinzugefügt wurden.

<sup>†)</sup> In der bestimmten Menge Brunnenwasser wurden die Hände tüchtig mit Seife abgewaschen.

Nachdem ich mich dann überzeugt hatte, dass die Niederschläge mit den obengenannten Fällungsmitteln auch in den mit Jodkaliumlösung bereiteten Auszügen getrockneten Blutes eintreten, versuchte ich endlich

V. ein Urtheil zu gewinnen über die Empfindlichkeit einer auf diesen Princip beruhenden Nachweisung alter Blutflecken und des getrockneten Blutes.

## I. Versuche mit in reinem Brunnenwasser gelöstem Blute.

Bei diesen Versuchen wurde zu der Blutmischung so lange von der Fällungsflüssigkeit hinzugesetzt, bis neue Mengen keine weitere Fällung verursachten. Bei den späteren Versuchen wurde ein Ueberschuss, welcher von Nutzen zu sein schien, angewandt. Von den innerhalb 24 Stunden entstandenen Niederschlägen wurde dann ein Theil zur Darstellung der Teichmann'schen Krystalle verbraucht. Der grössere Theil aber, nachdem er abfiltrirt war, in Eisessig gelöst und spectroskopisch auf Haematin untersucht.

Die Teichmann'schen Krystalle wurden folgendermaassen dargestellt: Ein Minimum des Niederschlages wurde auf einen Objectträger gebracht und auf demselben an der Luft eingetrocknet, hierauf ein Körnchen Kochsalz und conc. Essigsäure hinzugefügt, mit dem Deckgläschen bedeckt und nun so lange gelinde erwärmt, bis die ersten Gasblasen aus der Essigsäure aufstiegen. Nach dem Erkalten wurde unter dem Mikroskop untersucht. Im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich, durch J. W. Bergs Arbeit bewogen, die Erwärmung des Präparats weggelassen und unter einer Glasglocke die Essigsäure verdunsten lassen, was mir zu wesentlich besseren Resultaten verhalf.

#### Versuchsreihe I.

Je 1500 C.C. Brunnenwasser wurden mit

- 1) 0,5 Blut und 6 C. C. Zinc. acet. (0,0275: 1 C. C. aq.)
- 2) 1,0 ,, und 6 C.C. ,, ,, ,, ,,

<sup>\*)</sup> Bei allen übrigen Versuchen mit Zinkacetat, wurde die Lösung in derselben Concentration benutzt.

- 306 V. Schwartz, Ueb. forensisch chemische Nachweisung v. Blut etc.
  - 3) 1,5 Blut und 8 C.C. Zinc. acet. (0,0275:1 C.C. aq.)
- 4) 2,0 ,, und 8 C.C. ,, ,, ,, ,, ,, versetzt und der Niederschlag nach 24 Stunden von dem überstehenden Wasser durch Abheben und Filtriren getrennt. Nach dem Lösen der Niederschläge in Acid. acet. gl. liessen sich nur aus Versuch 4) Teichmann'sche Krystalle darstellen, während merkwürdiger Weise Versuch 3) die deutlichste Spectralreaction gab.

#### Versuchsreihe II.

Je 1500 C.C. Brunnenwasser wurden mit

- 1) 0,25 C.C. frischen Blutes
- 2) 0,50 C.C. ,, ,,
- 3) 1,00 C.C. " " und je 11 C.C. Zinc acet. versetzt. Die Niederschläge waren je nach der Concentration hellbraun bis dunkelbraun gefärbt. Sämmtliche Niederschläge lösten sich in Eisessig bis auf geringes Faserstoffgerinnsel auf. Das Spectralbild war bei 1) deutlich sichtbar, schärfer jedoch bei 2) und 3).

Aus 1) liessen sich Teichmann'sche Krystalle ohne Erwärmen in grosser Menge darstellen, auch hatten sie sich sternförmig gruppirt. Es scheint demnach, als wenn nach Angabe Bergs\*) die Bildung der Krystalle ohne vorheriges Erwärmen in grösserem Maassstabe von Statten geht. Ebenso liessen sich die Teichmann'schen Krystalle aus 2) und 3) darstellen.

#### Versuchsreihe III.

Je 1500 C.C. Brunnenwasser wurden mit

- 1) 0,25 C.C. Blutes
- 2) 0,50 C.C. ,,
- 3) 1,00 C.C. " und je 11 C.C. Zinkacetatlösung versetzt. Bei allen trat starke Fällung ein; die Niederschläge waren 1) hellgrau, 2) hellbraun und 3) chocoladefarben. Auf dem Objectträger getrocknet, waren alle 3 Niederschläge

<sup>\*)</sup> Die Blutprobe vor Gericht von Dr. L. Hünefeld. Leipzig 1875. pag. 28.

V. Schwartz, Ueb. forensisch chemische Nachweisung v. Blut etc. 307

lamellös und liessen, nach Zusatz von conc. Essigsäure und ClNa und Verdunstenlassen, keine Krystalle wahrnehmen. Bei allen dreien trat deutliche Spectralreaction ein, die in der Reihenfolge bei geringerer Verdünnung an Intensität zunahm. Ebenso trat die Guajakreaction in allen Fällen ungemein stark ein.

#### Versuchsreihe IV.

Je 1500 C.C. Brunnenwasser erhielten Zusätze von

- 1) 0,15 C.C. Blut
- 2) 0,10 C.C. "
- 3) 0,05 C.C. " und je 21 C.C. Zinkacetat.

In allen drei Versuchen waren die Niederschläge braungelb und lösten sich in Acid. acet. gl. mit gelblich-brauner Farbe auf. Eingetrocknet geben sie alle auf dem Objectträger lamellöse Rückstände und keine Krystalle. Bei 1) trat schwache Spectralreaction ein, schwächer bei 2) gar nicht bei 3).

#### Versuchsreihe V.

Je 1500 C.C. Brunnenwasser wurden mit

- 1) 0,5 C.C. ungefähr acht Tage alten Blutes
  - 2) 1,0 C.C. " " "

und einer beliebigen Quantität einer Tanninlösung (0,0051: 1 C.C. aq.) versetzt. Bei 1) verursachten gleich die ersten Tropfen der Tanninlösung vollständige Fällung, 2) und 3) erforderten grössere Mengen, bis die Fällung wahrnehmbar wurde.

Demnach scheint eine der Blutmenge entsprechende (überschüssige?) Quantität an Tanninlösung erforderlich zu sein, um überhaupt einen Niederschlag hervorzurufen. Die Spectralreaction schlug bei 1) und 2) vollständig fehl, während sie bei 3) kaum angedeutet erschien.

Auf dem Objectträger hatten die Niederschläge ein lamellenartiges Aussehen und erschwerten sowohl die Bildung, als auch das Auffinden der Krystalle, die nur bei 3) zweifellos zu constatiren waren.

#### Versuchsreihe VI.

Aus je 1500 C.C. Brunnenwasser wurden

- 1) 0,5 C.C. Blut durch 4 C.C. Phosphormolybdänsäure
- 2) 1,0 C.C. " " 5 C.C.
- 3) 1,5 C.C. " " 6 C.C. "

gefällt. Aus den Niederschlägen von 2) und 3) liessen sich, trotz wiederholter Versuche, auffallender Weise keine Teichmann'schen Krystalle darstellen, während sie bei 1 deutlich beobachtet werden konnten. Beim Lösen der Niederschläge im Essig entstand eine grüne Färbung derselben und die Flüssigkeiten filtrirten hellroth.

Bei allen 3 Versuchen trat deutliche Spectralreaction ein, die bei 3) am stärksten sichtbar war.

#### Versuchsreihe VII.

Je 1500 C.C. Brunnenwasser wurden mit

- 1) 0,5 C.C. Blut
- 2) 1,0 C.C. "
- 3) 1,5 C.C., vermischt, hierauf 1) durch 10 C.C., 2) durch 12 C.C., 3) durch 20 C.C. Gerbsäure gefällt; bei allen dreien hatte sich der Niederschlag nach 24 Stunden vollständig abgesetzt. Bei 1) sind Krystalle vorhanden, bei 2) keine, bei 3) sind unzählige, kleine, auch sternförmig angeordnete Krystalle sichtbar, doch ist es ihrer Kleinheit wegen nicht mit Sicherheit festzustellen, ob es wirklich Teichmann'sche Krystalle sind. Die Lösungen der Niederschläge in Acid. acet. gl. sind von gelber Farbe.

Bei 1) und 2) ist keine Spectralreaction wahrnehmbar, bei 3) sehr schwache.

#### Versuchsreihe VIII.

Die hier folgenden Versuche wurden angestellt, um die Gewissheit zu haben, ob sich nicht schon aus reinem Brunnenwasser, durch Fällung mit Tanninlösung oder Zincum aceticum und Lösen des Niederschlages in conc. Essigsäure Stoffe darstellen lassen, die ähnliche und zu verwechselnde Krystalle oder dasselbe Spectrum geben. Zu diesem Zwecke wurden je 1500 C.C. Brunnenwasser durch

- 1) 54 C.C. Tanninlösung,
- 2) 20 C.C. Zinkacetat gefällt.

Beide Fällungsmittel gaben einen grünen Niederschlag, der sich in conc. Essigsäure mit weisser Farbe löste. Weder Krystalle, die mit den Teichmann'schen hätten verwechselt werden können, noch ein mit dem Blutspectrum zu verwechselndes Bild waren nachweisbar.

Aus diesen Versuchen kann ich meiner Ansicht nach nur folgende Schlüsse ziehen: dass das Zincum aceticum das beste Mittel ist, um Blut aus Lösungen zu fällen. Eine Stütze findet dieser Ausspruch darin, dass ich fast in allen Versuchen mit Zincum aceticum sowohl Teichmann'sche Krystalle, als auch die Spectralreaction erhalten habe. Auch erzeugte es in den gebrauchten Flüssigkeiten keinen so voluminösen Niederschlag, wie die Gerbsäure. Letzterer erschwert das Aufsuchen der Krystalle sehr, wenn er es nicht gerade unmöglich macht. Ebenso schwer ist es auch aus dem voluminösen gerbsauren Niederschlage allen Blutfarbstoff durch Acidum acet. gl. auszuziehen. Das Zincum aceticum scheint den Blutfarbstoff aus den Lösungen vollständiger als Tanninlösung zu fällen, da in den Versuchen mit Zincum aceticum das Blut deutlicher spectroskopisch nachgewiesen werden konnte, als in den mit Tannin angestellten, bei denen noch in Betracht kommt, dass das Tannin selbst gefärbte Lösungen veranlasst. Die Phosphormolybdänsäure lieferte gleich beim ersten Versuche so schlechte Resultate, dass ich sie nicht mehr als Fällungsmittel benutzte. Mit Zincum aceticum gelang es mir durch Darstellung der Haeminkrystalle das Blut in einer Verdünnung von 1:6000, durch die Spectralreaction bis zu einer Verdünnung von 1:15000 nachzuweisen, das heisst in Mischungen, welche kaum noch gefärbt sind. Aus dem gerbsauren Niederschlage konnten Krystalle bei einer Verdünnung von 1: 3000, dargestellt werden; das Haematinspectrum konnte nur bis zu einer Verdünnung von 1: 1000 beobachtet werden. In den Versuchen mit Phosphormolybdänsäure konnten Krystalle sowohl, als auch das Spectrum nur noch bei einer Verdünnung von 1: 3000 beobachtet werden.

## II. Versuche mit in Salzwasser gelöstem Blute.

Zu den beiden hier folgenden Versuchsreihen, wurde zum Brunnenwasser eine bestimmte Quantität 17 procentiger Chlornatriumlösung hinzugefügt, um zu sehen, ob das Kochsalz den Nachweis des Blutes nicht erschwere, resp. unmöglich macht.

#### Versuchsreihe I.

Je 1500 C.C. mit 50 C.C. Chlornatriumlösung versetzten Brunnenwassers wurden mit

- 1) 0,5 C.C. Blut vermischt und durch 10 C.C. Zinc. acet. gefällt,
- 2) 1,0 C.C. Blut vermischt und durch 20 C.C. Zinc. acet. gefällt,
- 3) 1,5 C.C. Blut vermischt und durch 30 C.C. Zinc. acet. gefällt,
- 4) 2,0 C.C. Blut vermischt und durch 30 C.C. Zinc. acet. gefällt.

Eisessig löste die Niederschläge vollständig und aus 1) 2) 4) gelang es mir Teichmann'sche Krystalle darzustellen, aus 3) nicht. Bei allen Proben war die Spectralreaction undeutlich, die Intensität derselben jedoch durch die Concentration modificirt.

#### Versuchsreihe II.

0,25 C. C. Blut wurden mit 1500 C. C. Brunnenwasser und 50 C. C. Chlornatriumlösung vermischt und gaben auf Zusatz von 15 C. C. Zinc. acet. einen sehr geringen Niederschlag, aus dem sich keine Teichmann'schen Krystalle darstellen liessen. Spectralreaction konnte auch nicht beobachtet werden.

Bei Wiederholung aber des Versuches ohne Chlornatrium entstand stärkere Fällung. Krystalle liessen sich auch hier nicht nachweisen, dafür aber trat die Spectralreaction, wenn auch nur schwach, ein.

Aus den Niederschlägen mit Zinc. aceticum konnten bei einer Verdünnung von 1:6000 weder Krystalle noch die Spectralreaction nachgewiesen werden; bei einer schwächeren Verdünnung von 1:750 wurden nur Krystalle beobachtet.

## III. Versuche mit in Seifenwasser\*) gelöstem Blute.

#### Versuchsreihe I.

Je 1500 C.C. Seifenwasser wurden vermischt mit

- 1) 2 C.C. Blut mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und durch 10 C.C. Zinc. acet. gefällt.
- 2) 1,5 C. C. Blut mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und durch 10 C. C. Zinc. acet. gefällt.
- 3) 1,0 C.C. Blut mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und durch 10 C.C. Zinc. acet. gefällt.

Die Niederschläge sind von gelbbrauner Farbe. Aus allen dreien lassen sich gut ausgeprägte Krystalle darstellen.

Spectralreaction bei allen sichtbar.

#### Versuchsreihe II.

Je 1500 C. C. Seifenwasser, durch einige Tropfen verdünnter Essigsäure neutralisirt, wurden mit

- 1) 0.8 C.C. Blut und 25 C.C. Zinc. acet.
- 2) 0,5 C.C. " " 25 C.C. " "
- 3) 0,3 C.C. " " 25 C.C. " " vermischt.

Die Niederschläge sind je nach der Blutmenge hellgrün bis dunkelgrün, lösen sich in conc. Essigsäure mit brauner Farbe.

Nur aus 1) konnten Krystalle dargestellt werden.

Die essigsauren Lösungen der Niederschläge sind hier ebenso wie bei Versuch I trübe, klären sich jedoch nach stärkerem Erwärmen und es geben dann 1) und 2) Spectralreaction, 3) nicht.

#### Versuchsreihe III.

Je 1500 C.C. Seifenwasser, durch einige Tropfen verdünnter Essigsäure neutralisirt, werden vermischt mit

<sup>\*)</sup> cf. pag. 304. Anmerk. 3,

- 1) 0,8 C.C. Blut und 60 C.C. Zinc. acet.
- 2) 0,5 C.C. " " 60 C.C. " "
- 3) 0,3 C.C. " " 60 C.C. " "

Die Krystallprobe giebt bei allen dreien ein ungenügendes Resultat, selbst nach längerem Stehenlassen und Erwärmen der Präparate. Spectralbild nur bei 1 sichtbar, nach Erwärmen der Lösung des Niederschlages.

#### Versuchsreihe IV.

Je 1500 C.C. Seifenwasser, durch einige Tropfen verdünnter Essigsäure neutralisirt, wurden vermischt mit:

- 1) 0,8 C.C. Blut und 10 C.C. Tanninlösung
- 2) 0,5 C.C. ,, ,, 10 C.C.
- 3) 0,3 C. C. ,, ,, 10 C. C. ,,

Aus allen 3 Niederschlägen können Krystalle dargestellt werden.

Alle drei Lösungen geben das deutliche Haeminspectrum.

#### Versuchsreihe V.

Dieser Versuch wurde in derselben Weise, wie die vorhergehenden jedoch ohne Blut angestellt, um nachweisen zu können, dass aus dem, durch Zinc. acet. mit Seifenwasser entstandenen Niederschlage sich weder irreführende Krystalle darstellen lassen, noch die essigsauren Lösungen der Niederschläge, die dem Blute characteristische Spectralreaction geben.

Die Proben ergaben ein negatives Resultat. Fasse ich in Kürze die Resultate aus den Versuchen mit Salz - und Seifenwasser zusammen, so bietet sich Folgendes: Von fünf Versuchen mit Salzwasser habe ich aus dreien Krystalle erhalten, kein einziges Mal jedoch die Spectralreaction. Ich bin daher geneigt, mich dahin auszusprechen, dass die Anwesenheit des Chlornatrium modificirend auf den Blutfarbestoff gewirkt habe.

Was die Versuche mit Seifenwasser anbetrifft, so konnten aus 12 Versuchen, die angestellt wurden, nur 7 Mal

Krystalle dargestellt werden und 9 lieferten die sichtbare Haeminreaction. Es ergiebt sich mir daraus der Schluss, dass der Gehalt des Wassers an Seife dem Nachweis des Blutes, auf spectralanalytischem Wege wenigstens nicht hinderlich sei. Bei diesen Versuchen konnten aus den Zinc. acet. Niederschlägen bei einer Verdünnung von 1:5000 weder Krystalle, noch die Spectralreaction nachgewiesen werden, dagegen gelang es bei einer Verdünnung von 1:750.

Mit Tanninlösung gestalten sich die Resultate besser, bei einer Verdünnung von 1:5000 gelang die Krystall- und Spectralreaction vollkommen.

## IV. Versuche mit in normalem Harn gelöstem Blute.

Bei diesen Versuchen wurde neben der Krystall- und Spectralprobe, auch die Guajakprobe geübt.

#### Versuchsreihe I.

Gelber, sauer reagirender normaler Menschenharn wurde mit etwas Blut und einigen Tropfen des nach der Hünefeld'schen Vorschrift\*) dargestellten Terpentinliquor und einigen Tropfen Guajakharzlösung 1:10 vermischt; es bildete sich sofort der im Hünefeld'schen Werke\*\*) erwähnte und von van Deen\*\*\*) zuerst bemerkte, schön dunkelbraune Niederschlag, der bei Anwesenheit auch der kleinsten Blutspuren mit derselben Intensität eintreten soll.

Hierauf wurden 100 C.C. desselben Harn's mit einer sehr geringen Menge getrockneten, pulverisirten Blutes (es wurde getrocknetes Blut angewandt, da im Augenblick kein

<sup>\*)</sup> Hünefeld, "die Blutprobe vor Gericht." Leipzig 1875. pag. 15. Der Terpentinliquor wurde folgendermaassen dargestellt: reines französisches Terpentinöl wurde mit gleichen Massen Chloroform und Alkohol vermischt, zu diesem Gemische 1/10 des Volums des Terpentinöls an Eisessig hinzugefügt und nun so lange destillirtes Wasser hinzugeträufelt oder gegossen, als die Flüssigkeit klar blieb. —

<sup>\*\*)</sup> in demselben Werke pag. 15, pag. 10.

<sup>\*\*\*)</sup> do, do, do.

frisches zu beschaffen war) vermischt und dann so lange aus einer Büvette eine Lösung von essigsaurem Zink hinzugefügt, bis auf weiteren Zusatz desselben keine Verstärkung der Fällung wahrnehmbar war. Dieses wurde nach Zusatz von 15 C.C. Zinc. acet. erreicht. Der Niederschlag zeigte eine weisse Farbe und löste sich in 20 C.C. conc. Essigsäure, mit Hinterlassung eines Rückstandes auf. Die Guajakprobe tritt hier sofort ein, doch ist die Farbe keine blaue, sondern eine mehr in's Grüne spielende.

Krystalle und Spectralreaction nicht nachweisbar.

#### Versuchsreihe II.

250 C.C. normalen Menschenharn's wurden mit 0,1 C.C. acht Tage alten Blutes vermischt, hierauf durch 30 C.C. Zinc. acet. alle mit dem erwähnten Fällungsmittel fällbaren Stoffe niedergeschlagen (der Niederschlag ist leicht röthlich gefärbt) und hierauf bis zum vollständigen Absetzen des Sedimentes stehen gelassen. Dasselbe wurde nun in 20 C.C. Acid. acet. gl. mit Hinterlassung eines weisslichen Rückstandes gelöst.

Ein Minimum des Niederschlages auf einen Objectträger gebracht und getrocknet, hat ein lamellöses Aussehen. Krystalle und Spectralreaction nicht nachweisbar.

Die Guajakprobe gelingt auch hier sofort, doch ist die Farbe, ebenso wie bei 1) eine grünliche. —

#### Versuchsreihe III.

42 C.C. etwas trüben, sauren Menschenharn's werden mit 0,2 C.C. etwa vierzehn Tage alten Blutes vermischt, hierauf durch 18 C.C. Zinc. acet. gefällt. Der Niederschlag ist stark flockig, löst sich in Acid. acet. gl. mit gelbrother Farbe bis auf einen kleinen Rückstand völlig auf.

Die Guajakreaction gelingt hier ebenso, wie bei I und II. Keine Krystalle, auch nicht nach längerem Stehen der Präparate.

Keine Spectralreaction.

#### Versuchsreihe IV.

195 C.C. gelben, klaren sauren Menschenharn's wurden mit 0,1 C.C. alten Blutes vermischt und durch 12 C.C. Zinc.

V. Schwartz, Ueb. forensisch chemische Nachweisung v. Blut etc. 315

acet. gefällt. Der Niederschlag ist gelblich, löst sich in Acid. acet. gl. mit hellgelber Farbe. Die Guajakreaction tritt auch hier ein.

Keine Krystalle. Keine Spectralreaction.

Versuchsreihe V.

115 C.C. normalen Menschenharn's

1,0 C.C. alten Blutes

30 C.C. Tanninlösung.

Der Niederschlag ist hellbraun, löst sich in Acid. acet. gl. mit gelber Farbe.

Keine Spectralreaction, auch nicht nach stärkerem Verdünnen der Lösung. Ich thue dieses Umstandes besonders Erwähnung, weil ich darauf aufmerksam gemacht wurde, dass die Reaction bei stärkerer Verdünnung der Lösung eher wahrnehmbar sei.

Keine Teichmann'schen Krystalle.

Versuchsreihe VI.

I. 500 C.C. Harn

1,0 C.C. frischen Blutes

50 C.C. Zinc. acet.

Krystalle gut ausgeprägt.

Spectralreaction leicht angedeutet, bei stärkerer Verdünnung verschwindet sie wieder.

II. 500 C.C. Harn

1,0 C.C. Blut

30 C.C. Tanninlösung.

Der auf dem Objectträger getrocknete Niederschlag ist lamellös; Krystalle vorhanden.

Keine Spectralreaction.

Versuchsreihe VII.

500 C.C. Menschenharn

0,5 C. C. Blut

30 C.C. Zinc. acet.

Vereinzelte Krystalle nach längerem Stehen sichtbar.

Die essigsaure Lösung des Niederschlages ist trübe, klärt sich beim Erwärmen.

Spectralreaction angedeutet.

Versuch sreihe VIII.

825 C.C. Menschenharn

0,5 C.C. Blut

60 C.C. Tanninlösung.

Der auf dem Objectträger getrocknete Niederschlag ist lamellös.

Krystalle in geringer Menge vorhanden. Keine Spectral-, keine Guajakreaction.

Versuchsreihe IX.

500 C.C. Menschenharn

0,3 C.C. Blut

18 C.C. Zinc. acet.

Keine Teichmann'schen Krystalle.

Spectralreaction vorhanden.

Keine Guajakreaction.

Meine Versuche Blut aus Harn mit Zincum aceticum auszufällen, liefern, was die spectroscopische Untersuchung und die Krystallprobe anbetrifft, recht ungünstige Resultate. Drei zeigten das deutliche Spectralbild, 2 Mal gelang es mir jedoch, nur aus dem Niederschlage Krystalle, selbst nach mehrmaligem Auswaschen desselben, darzustellen. Hier befinde ich mich im Gegensatze zu Struwe.\*) Möglich aber, dass wir bei ungleichen Concentrationen gearbeitet haben. Ich wollte bei allen meinen Versuchen nur sehr verdünnte Blutgemische berücksichtigen. Bei den Versuchen mit Tanninlösung gelang es mir auch nur 2 Mal Krystalle darzustellen. Das Misslingen des Blutnachweises kann ich mir, was diese beiden Reactionen anbetrifft, nur dadurch erklären, dass die ungesunden Harnbestandtheile auf das Haemoglobin zersetzend eingewirkt haben können. Eine andere Erklärung habe ich bis

<sup>\*)</sup> Ch. C. B. 4. Folge 1873. pag. 391.

jetzt dafür nicht finden können. Durch die Guajakprobe konnte die Anwesenheit des Blutes constatirt werden, doch war wie schon erwähnt, die Färbung der blutenthaltenden Harnmenge auf Zusatz von Guajakharz und Terpentinliquor keine rein blaue, sondern eine grünliche.

Im Anschluss an die vorhandenen Versuche, möchte ich noch einiger Experimente Erwähnung thun, die ich anstellte, um die Gewissheit zu erlangen, ob in Wasser gelöstes Blut auch nach längerem Stehen mit diesem noch nachgewiesen werden könne. Zu diesem Behufe stellte ich acht Gefässe auf, die je 1500 C.C. Brunnenwasser und je 1 C.C. Blut enthielten, und liess sie 24, 48 Stunden, 4, 6, 8 und 10 Tage stehen; hierauf fällte ich nach Durchrühren der Proben jede einzelne mit 30 C.C. Zinkacetat, liess den Niederschlag abstehen, filtrirte ihn hierauf ab und spülte einige Male mit destillirtem Wasser nach. Ich kam nun zu folgenden Resultaten: Aus den Proben, die 24 und 48 Stunden gestanden hatten, gelang es mir Krystalle darzustellen, auch beobachtete ich bei ersterem Versuche schwache Spectralreaction. Die Probe, die 4 Tage gestanden hatte, ergab nur ein gut ausgeprägtes Haematinspectrum; aus der 6 tägigen konnten nur Krystalle dargestellt werden; die 8 tägige ergab sowohl die Krystalle, als auch die Spectralreaction; bei der 10 tägigen konnte nur das Haematinspectrum betrachtet werden. Hieraus glaubte ich mit Berechtigung den Schluss ziehen zu dürfen, dass man grössere Blutmengen mit Leichtigkeit auch noch nach längerem Stehen durch die eine oder andere der beiden einzig und allein sicheren Methoden würde nachweisen können, vorausgesetzt, dass man, wie ich schon vorhin erwähnte, die Niederchläge sorgfältig mit destillirtem Wasser nachwäscht, um dadurch die die Reactionen verdeckenden Verunreinigungen zu entfernen. Bei allen diesen Versuchen waren die Krystalle heller, als ich sie bei den früheren Versuchen gefunden hatte. -

Versuche mit in Blut getränkter Leinwand.

#### Versuch I.

Auf einem 2 "grossem Stück in Blut getränkter Leinwand\*) wurde der Blutfarbstoff durch 10 C.C. Jodkaliumlösung ausgezogen (die Lösung ist rothbraun und trübe), hierauf wurden 30 C.C. destillirten Wasser's hinzugefügt, um die Wirkung des Jodkalium zu mildern. Nun wurden 4 C.C. Zinc. acet. hinzugemischt, worauf sich ein Niederschlag bildete, der nach Hinzufügung von noch 6 C.C. vollständig war und eine klare Flüssigkeit über sich abstehen liess. Unter dem Mikroskop besehen, zeigte der mit NaCl und conc. Essigsäure vermischte Niederschlag kolossale Mengen wunderschön ausgeprägter Krystalle. Der in 10 C.C. Acid. acet. gl. gelöste Niederschlag gab keine Spectralreaction.

#### Versuch II.

Ein Quadratzoll in Blut getränkter Leinwand wird mit 10 C.C. Jodkaliumlösung ausgezogen, hierauf die Lösung mit 30 C.C. destillirten Wassers verdünnt und 10 C.C. Zinc. acet. hinzugefügt, worauf sich ein starker Niederschlag bildet. Unter dem Mikroskop ist der getrocknete Niederschlag nicht lamellös, zeigt mit Chlornatrium und conc. Essigsäure unzählige, gut ausgeprägte Haeminkrystalle. Die essigsaure Lösung des Niederschlages giebt jedoch keine Spectralreaction.

#### Versuch III.

Aus einem <sup>1</sup>/<sub>2</sub> []" grossen Stück, in Blut getränkter Leinwand wurde der Blutfarbstoff mit 10 C.C. Jodkaliumlösung ausgezogen; die Lösung war klar und von gelber Färbung. Wie bei den vorhergehenden Versuchen wurde auch diese Probe mit 10 C.C. destillirten Wassers verdünnt. Hierauf

<sup>\*)</sup> Die Leinwand, die ich in Blut tränkte, hatte auf einen Quadratcentimeter 9 Längs- und ebensoviel Querfäden. Sie war vor Behandlung mit Jodkaliumlösung wieder völlig ausgetrocknet und längere Zeit aufbewahrt. Das Blut war grösstentheils wieder abgetropft und durchtränkte nur gerade die Leinwandfasern, ohne auf derselben zu dickeren Krusten aufgetrocknet zu sein.

V. Schwartz, Ueb. forensisch chemische Nachweisung v. Blut etc. 319

wurde der Blutfarbstoff durch 10 C.C. Zinc. acet. aus der Lösung vollständig gefällt. Der Niederschlag abfiltrirt und eine geringe Menge desselben auf einem Objektträger getrocknet, zeigte starke Zerklüftung; Haeminkrystalle konnten nicht dargestellt werden, ebenso war das Haematinspectrum nicht sichtbar.

#### Versuch IV.

Ein 1 
Centimeter grosses Stück wurde mit 10 C.C. 
Jodkaliumlösung ausgezogen und nach Verdünnung mit 30 C.C. 
aq. dest., der Blutfarbstoff durch 10 C.C. Zinc. acet. vollständig gefällt. Krystalle nach zweistündigem Stehen der Präparate gut ausgeprägt. Keine Spectralreaction.

#### Versuch IV.

I.	II.	· III.
2 🗆 "	1 🗌 "	¹/2 □" in Blut getränkter Leinwand
20 C.C.	15 C.C.	10 C.C. Jodkaliumlösung
60 C.C.	30 C.C.	20 C.C. aq. dest.
16 C.C.	8, C. C.	6 C.C. Gerbsäurelösung.

Bei allen drei Versuchen sind Krystalle nach blossem Verdunstenlassen der Essigsäure unter einer Glasglocke gut ausgeprägt.

Haematinspectrum bei keinem Versuche sichtbar.

#### Versuch VI.

Ein 1 Centim, grosses Stück wurde mit 10 C.C. Jodkaliumlösung ausgezogen, mit 30 C.C. aq. dest. verdünnt und durch 8 C.C. Tanninlösung gefällt. Gut ausgeprägte Krystalle. Keine Spectralreaction.

#### Versuch VII.

- 3 Centim, in Blut getränkte Leinwand
   C.C. Jodkaliumlösung hierauf mit Wasser verdünnt und durch 8 C.C. Zinc, acet, gefällt.
- 2) 2 Centim, in Blut getränkter Leinwand
  15 C.C. Jodkaliumlösung,
  Einige C.C. aq. dest.
  8 C.C. Zinc. acet.

- 3) 1 Centim. in Blut getränkter Leinwand
  10 C. C. Jodkaliumlösung,
  Einige C. C. aq. dest.
  8 C. C. Zinc. acet.
- 4) ¹/₂ ☐ Centim. in Blut getränkter Leinwand
  5 C. C. Jodkaliumlösung.
  Einige C. C. aq. dest.
  8 C. C. Zinc. acet.

Vor der Fällung mit Zincum aceticum findet sich die Spectralreaction (Haemoglobin) in den Versuchen 1) 2) 3); bei 4) war sie vielleicht etwas angedeutet, doch konnte es nicht mit Bestimmtheit entschieden werden. Nur aus 1) und 2) konnten vor der Fällung mit Zinc. acet. Krystalle dargestellt werden.

Nach der Fällung sind weder Krystalle, noch nach dem Lösen des Niederschlages in conc. Essigsäure das Haematinspectrum nachweisbar.

Das Verfahren des Nachweises von Blut in Leinwand etc., welches ich soeben beschrieben habe, empfiehlt sich wohl nur dann zu practischer Ausnutzung, wenn es sich um Flecken handelt, bei welchen durch Reiben und oberflächliches Waschen bereits der grössere Theil des Blutes wieder entfernt worden ist. Ich muss J. W. Gunning's\*) Ausspruch, "Jodkalium ziehe die geringsten Spuren von Blut aus Stoffen aus und die so erhaltene röthlichbraune Flüssigkeit eigne sich wohl zur spectroscopischen Untersuchung, aber nicht zur sicheren Darstellung der Krystalle, nach darauf hin angestellten, in Vorhergehendem aber zum Theil nicht angeführten Versuchen, beipflichten.\*\*) Nach dem Fällen der Lösungen mit Zincum acet, gelang die Teichmann'sche Probe mehrmals, die Spectralreaction (Haematin) trat jedoch nur bei zweien unter 13 ein. Ich glaubte Anfangs, es sei daran die zu starke Concentra-

<sup>\*)</sup> Ch. C. B. 3. Folge II. Jahrgang. 1871 pag. 37. 38.

<sup>\*\*)</sup> Wenigstens, wenn sehr wenig Blut noch vorhanden ist. Dass man sonst auch aus den Jodkaliumauszuge noch Haeminkrystalle gewinnen kann, hat bereits Hellwig gezeigt.

tion der essigsauren Lösung des Niederschlages schuld und verdünnte sie deshalb, erhielt jedoch auch dann kein Spectralbild. Ebenso erging es mir bei den Versuchen, die mit Tanninlösung angestellt wurden, bei denen die Teichmann'schen Krystalle gut erlangt wurden.

Bevor ich auf eine Besprechung der Guajak- und der Krystallprobe eingehe, muss ich noch J. W. Bergs Arbeit, die ich am Anfange meiner Arbeit citirte, Erwähnung thun und besonders auf einige Versuche in derselben aufmerksam machen, da sie meinen Resultaten nach einige Fehlerquellen zu enthalten scheinen. B. sagt in der Arbeit: "Was zuerst das essigsaure Zinkoxyd anbetrifft, so fällt es, im Ueberschuss zugesetzt, aus schwach saurem Urin die Phosphate in Form von phosphorsaurem Zinkoxyd aus. Durch Zusatz von etwas Essigsäure und Verwendung eines Ueberschusses des Fällungsmittels wird die Ausfällung der Phosphate verhindert. Am passendsten dürfte Essigsäure erst nach dem essigsauren Zinkoxyd zugesetzt werden. Wichtig ist es ferner zu beobachten, dass man die obenstehende Flüssigkeit nicht eher abhebt, ehe sie vollkommen klar ist und der ganze Niederschlag sich absetzt, weil in dem Falle, dass nicht soviel Essigsäure zugesetzt war, als nöthig ist, um die Phosphate vollständig zu lösen, sich diese als specifisch schwerer, weit rascher als Hämatin-Zinkoxyd absetzen, welches, wenn der Urin hingegen hinreichend lange steht, eine rothbraune Schicht auf der hellen Phosphatschicht bildet." Nach einem solchen Verfahren glückte es Vf. in 300 C.C. Urin, mit 2 Tropfen Blut versetzt, dessen Anwesenheit zu constatiren. Mir wollte es nicht gelingen, trotzdem ich mich bei meinen neun hierauf bezüglichen Versuchen die Angaben J. W. Bergs streng einzuhalten befleissigte. Nach Zusatz einiger Tropfen 17 procentiger Essigsäure, die ich später auch noch weit mehr verdünnt anwandte, konnte ich kein Blut nachweisen, da die Niederschläge sich auch in der so stark verdünnten Essigsäure vollkommen lösten. Da ich der Meinung war, ich hätte noch zu viel Essigsäure hinzugesetzt, verminderte ich die Tropfenzahl und setzte nur so viel hinzu, dass sich nur ein Theil

des, durch das essigsaure Zinkoxyd hervorgebrachten, voluminösen Niederschlages löste, doch auch aus dem sich nun nach längerem Stehen absetzenden Niederschlage war es mir unmöglich durch eines, der mir zu Gebote stehenden Mittel Blut nachweisen zu können. Auf dieses mich berufend. glaube ich mich berechtigt, die Ansicht aussprechen zu können, dass durch die geringen Mengen diluirter Essigsäure der Blutfarbstoff in eine Verbindung übergeführt werde, aus der es unmöglich ist, denselben mit den uns bis jetzt bekannten Mitteln nachzuweisen. Erwähnen muss ich hier auch, dass auch im Filtrate selbst das Blut nicht nachgewiesen werden konnte. Es kann nur der Zusatz an Essigsäure schuld am Misslingen meiner Versuche sein, da es mir bei mehreren ohne Zusatz von Essigsäure angestellten Versuchen gelang, die Anwesenheit des Blutes entweder durch die Teichmann'sche Probe oder durch das Spectrum nachzuweisen.

Zum Schluss sei mir noch vergönnt in wenigen Worten der Teichmann'schen Krystallprobe und der Guajakreaction zu gedenken und darauf aufmerksam machen zu können, auf welche Weise angestellt, erstere die besten Resultate liefert. Was die Teichmann'sche Probe anbetrifft, so übte ich sie, wie erwähnt, anfangs immer so, wie man sie in den Lehrbüchern angegeben findet; ich brachte nemlich ein Minimum des Niederschlages auf einen Objectträger und liess es eintrocknen, fügte darauf ein Körnchen Kochsalz und conc. Essigsäure hinzu und erwärmte nun, nachdem ich das Deckgläschen aufgelegt hatte, so lange bis die ersten Gasblasen aus der Essigsäure aufstiegen und untersuchte nun unter dem Mikroskop. Da ich bei der so angestellten Probe aber immer nur kleine Krystalle erhalten konnte, stellte ich fernerhin die Probe so an, dass ich die Erwärmung unterliess und anstatt dessen die Essigsäure frei verdunsten liess. In Folge dessen erhielt ich wesentlich bessere Resultate, sowohl die Form war besser ausgeprägt als auch die Menge eine grössere. Ich möchte mich daher auf Grund dieser Umstände J. W. Berg \*)

<sup>\*)</sup> Ch. C. B. 4. Folge 1873, pag. 391.

vollkommen anschliessen und ebenso die Behauptung aufstellen, dass das Erwärmen, wo sich Blutfarbstoff nur in kleinen Quantitäten vorfindet, der Krystallbildung hinderlich sei. Die Guajakprobe, deren ich schon am Anfange meiner Arbeit Erwähnung that, wurde von mir streng nach der Hünefeld'schen Angabe angestellt. Von dem schon früher erwähnten Terpenthinliquor wurde zu der blutenthaltenden und mit einigen Tropfen Guajaktinctur (1:10) vermischten Flüssigkeit, eine geringe Menge hinzugefügt, worauf dann sofort die Farbenreaction sichtbar wurde. Es ist dies demnach eine sehr leicht ausführbare, doch keineswegs sichere Blutprüfungsmethode, da sie mit vielen anderen Stoffen, wie durch Liman's und Hünefelds\*) Versuche erwiesen ist, dieselbe Farbenreaction giebt. Bei meinen Versuchen gab beispielsweise, das von mir gebrauchte Brunnenwasser genau dieselbe Farbenreaction. Meiner Ansicht nach können daher die Resultate dieser Methode nur zu einer negativen Beweisführung verwendet werden und muss ich mich dem schon in der Einleitung citirten Ausspruche Limans anschliessen.

#### Practische Notizen.

Von Apotheker E. Heintz in Duisburg.

## 1) Die narkotischen Extracte

sind in ihrer Güte fast nur durch äussere Merkmale zu beurtheilen. Es fehlt selbst in der Pharmacopöe jede genauere Beurtheilung. Bei der jetzigen Postbeförderung ist es aber leicht möglich, das Extract allerwärts selbst zu bereiten. Ein College am Harz sandte mir ganz vorzügliches frisches herba Hyoscyami. Ich erhielt aus 15000 g. 375,0 g. Extract. Der Presskuchen betrug 8000 g. Von diesem Presskuchen wurden 2000 g. mit frischem Wasser infundirt, colirt, eingedampft und mit Spiritus wie das andere Extr. behandelt. Es blieben

<sup>\*)</sup> cf. Hünefeld.

35,0 g. Extract von ganz kräftigem Geruch nach Hyoscyamus und nach Behandeln einer Menge dieses Extracts nach der Stasschen Methode auf Hyoscyamin, gab es durchaus zutreffende Reactionen, besonders sehr kräftige Wirkung auf die Pupille. In einer Auflösung von 2,0 g. dieses Extracts in 60,0 g. dest. Wasser gaben 10,0 g. Bleiessig eine Reaction, welche eine annähernde Beurtheilung des Extracts zulassen, jedoch nur dann, wenn man genau nach Vorschrift selbst bereitetes Extract gegenhalten kann. Die Farbe des Absatzes, das Volumen desselben, seine mehr oder minder rasche Abscheidung und die Farbe der darüberstehenden Flüssigkeit, welche durchaus klar sein muss, geben immerhin Anhalt. fand ich aus 4 gekauften Proben, dass die eine entschieden schlecht war. Der Absatz war dunkel graugrün und die überstehende Flüssigkeit fast farblos. Gutes Extract giebt einen rein graubräunlichen Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit ist ziemlich gelbroth gefärbt. Es bleibt nur übrig, sich die Fxtracte selbst zu machen oder die Vorschrift der Pharmacopöe wird geändert. Sollte ein Extract aus getrockneten Kräutern (was früher in Baden z. B. officinell war) nicht beliebt werden, so liegt nichts im Wege, das frische Kraut durch Behandeln mit heissem Wasser auszuziehen, einzudampfen und mit Spiritus zu versetzen.

Belladonna-Extract habe ich erhalten, was fast nur aus Harz bestand. Dieses war also mit starkem Spiritus aus trocknem Kraut gemacht. Mit Extractum Taraxaci und ähnlichem gefälschte narcotische Extracte zeigen in der Auflösung, besonders auf Zusatz von Kalkwasser, den spec. Geruch des Fälschungsmittels.

#### 2) Salicylsäure.

Dass Salicylsäure kein so unschuldiges Ding ist, zeigt die Wirkung derselben auf die Haut. Bei dem Bereiten von 4 und 10 % Salicylsäure-Watte und momentanes Eintauchen der Hände in die Lösungen, ging sowohl meinem Defectar wie mir während mehreren Tage die Haut von den Händen. Die Verhinderung der Wirkung des Peps is auf Eiweiss habe auch

ich beobachtet. Eine Mischung aus 2,0 Eiweiss, 5 Tr. Salzsäure, 30,0 dest. Wasser, Pepsin 0,3 und Salicylsäure 0,1 roch aber nach eirea 8 Tagen faulig. Sollte es wirklich ganz gleichgültig sein, wenn in den heissen Sommertagen die Milch mit Salicylsäure versetzt, die eingemachten Sachen, frisches Fleisch, Bier, Wein etc. etc. präparirt werden? Spanischfliegen-Pflaster und Kräuter-Pflaster konnten mit einer spirituösen Lösung von Salicylsäure bestrichen, nicht schimmelfrei gehalten werden. Unfehlbar ist das Ding also auch nicht und gehören weitere genaue Versuche zur Klärung.

## 3) Remanentien von Extracten.

In manchen Geschäften werden noch China-Rinde nach der Extraction und Opium-Rückstände aufgehoben, um daraus, meist aus Liebhaberei, brauchbare Alkaloïde zu gewinnen. Die China-Rinden lasse man jedoch ruhig ins Feuer wandern, da selbst bedeutende Mengen so gut wie gar Nichts liefern, um so weniger, als die China-Rinden in letzter Zeit ärmer an China-Basen geworden sind.

Opium-Rückstände geben nach der Hager'schen Methode allerdings noch geringe Ausbeuten, doch, wer darauf arbeiten will, thut gut, einmal grössere Mengen Opium-Rückstände zu sammeln und andererseits noch einige 100 g. gutes Opium zuzusetzen, da das Arbeiten mit den kleinen Mengen misslich und unlohnend ist. Vortheilhaft zur Morphium-Gewinnung ist es keinenfalls.

#### 4) Carbolsäure

scheint durch Einwirkung von Wärme und Licht roth zu werden. Es müssen also schon die Fabrikanten und Droguisten dieselbe dagegen schützen.

#### 5) Folia Sennae parva.

Die Pharmacopöe verbietet folia Sennae parva zu kaufen. Consequent müsste dann auch das Kaufen von Pulver der fol. Sennae (auch anderer Artikel wie Rheum, Jalapa, Ipecacuanha und vielen Andern) verboten sein. Der Droguist siebt die folia Sennae nicht ab und er hat ganz recht. Gute folia parva sind (natürlich von Alexandrinern) viel besser als naturelle Waare, wenn sie nur staub- und sandfrei sind. Naturelle Waare enthält allein an Stengeln und Früchten grosse Mengen, die bei dem Schneiden der folia Sennae viel weniger in die parva übergehen.

## 6) Unguentum Plumbi

bekommt die weisslichen Streifen weniger leicht, wenn man den Bleiessig erst zusetzt, wenn die Salbe ziemlich dicklich erkaltet ist.

## 7) Entfärbungs-Mittel.

Als ein sehr brauchbares Entfärbungsmittel, auch da, wo Kohle nicht mehr wirkt, kann ich und wiederholt Bolus alba empfehlen.

#### Untersuchung einer alten Bronze.

Von G. Krause.

Kürzlich erhielt von einem Anhalt'schen Museum eine Bronze zur Untersuchung zugeschickt. Dieselbe war ein Theil einer alten Streitsichel, welche neben anderen ähnlichen Bronzegeräthen in dem bezüglichen Lande 1,5 Meter tief in der Erde gefunden worden war.

Auf der Bronze befand sich theilweise ein schwacher dunkelgrüner Ueberzug, welcher sich als Grünspahn erwies. Die quantitative Analyse wies folgende Bestandtheile nach:

Kupfer 90 Theile,Zinn 10 Theile.

Beide Metalle waren vollkommen rein, und es konnten nicht die geringsten Spuren von Eisen, Nickel, Blei, Zink, Antimon, Arsen nachgewiesen werden, welche theils als verunreinigende Beimengungen, theils als absichtliche Zusätze zu betrachten gewesen wären. Nach Quenstedt soll ein Zusatz von Zink auf römischen, Blei auf griechischen, Nickel auf celtischen Ursprung deuten.

Da angenommen werden kann, dass die Legirung aus der sogenannten Bronzezeit stammt, so dürfte sie ein Alter von über 2000 Jahren haben. Es lässt sich hieraus der interessante Schluss ziehen, dass oben erwähnte Metalle ebenso lange als Elemente den Alten schon bekannt gewesen sind, und dass Letztere verstanden haben, dieselben von Beimengungen gänzlich zu scheiden. Hinsichtlich des Kupfers ist man im Allgemeinen wohl auch dieser Meinung, nicht aber in Betreff des Zinns. Das Lehrbuch von Graham-Otto sagt wenigstens hierüber, die Existenz des Zinns zu Zeiten der Hebräer, Phönicier und Griechen sei anzuzweifeln. Man habe Zinn häufig mit Blei verwechselt und Plumbum candidum genannt. Erst im 4. Jahrhundert p. Chr. n. komme Stannum als Bezeichnung für Zinn vor.

Nach dem oben Erwähnten möchte die Richtigkeit dieser Angaben doch fraglich erscheinen; das Resultat der Untersuchung des Metalls würde dagegen Zeugniss ablegen.

## Ueber ein neues, in den Blüthen von Cichorium Intybus enthaltenes Glucosid.

Von Dr. R. Nietzki.

Es ist eine ziemlich allgemein bekannte Thatsache, dass gewisse blaue und violette Blüthen durch Alkalien-Ammoniak — oder selbst schon durch den Ammoniakgehalt des Tabackrauches eine grüne Farbe annehmen.

Filhol erwähnt diese Eigenschaft bei Gelegenheit einer Untersuchung der blauen Blüthenfarbstoffe\*) und erklärt dieselbe durch die Gegenwart eines farblosen Körpers, welcher sich durch Einwirkung von Alkalien gelb färbt, und so mit Hülfe des gleichzeitig vorhandenen blauen Farbstoffs die Grünfärbung bewirkt.

Da nun diese Eigenschaft einer grossen Anzahl von Glucosiden zukommt, so war mir hier die Gegenwart solcher

<sup>\*)</sup> Compt. rend. XXXIX, 194. L. 545, 1182,

Körper um so wahrscheinlicher, als auch verschiedne weisse Blüthen, wie z. B. die von Robinia Pseudacacia unter denselben Umständen eine Gelbfärbung zeigen, welche im letztern Falle einem Glucosid, dem Robinin, ihr Dasein verdankt.

Unter den blauen Blumen, welche die erwähnte Eigenschaft zeigen, zeichnen sich die der Cichorienpflanze besonders aus, und da mir dieselben in möglichster Quantität zur Verfügung standen, habe ich sie einer näheren Untersuchung unterzogen, deren Resultat ich nachstehend mittheile.

Die gemeine Cichorie, Cichorium Intybus, gehört zu den fast überall häufig wild wachsenden Pflanzen, und da sie fast den ganzen Sommer hindurch täglich neue Blüthen treibt, so gelang es mir leicht eine ziemliche Quantität davon aufzutreiben, wenn auch das Sammeln derselben wegen ihrer grossen specifischen Leichtigkeit sehr zeitraubend war.

Ich schlug nun Anfangs den bei den meisten Pflanzenanalysen gebräuchlichsten Weg ein und extrahirte die getrockneten und gepulverten Blüthen in einem Verdrängungsapparat so vollständig als möglich mit Aether.

Die Auszüge besassen eine grünliche Färbung und hinterliessen beim Verdampfen des Lösungsmittels eine dunkelgrüne schmierige Masse.

Wenige Versuche überzeugten mich, dass ich es hier mit einem Pflanzenfett zu thun hatte. Dasselbe entwickelte beim Erkitzen starken Acroleingeruch, war also ein Glycerid.

Mit Alkalien liess es sich verseifen, und beim Zersetzen der Seife durch Säuren wurde ein Gemenge von flüssigen und festen Fettsäuren abgeschieden. Der beim Vermischen der letzteren mit Alkohol und Schwefelsäure sich entwickelnde Aethergeruch liess die Gegenwart von Buttersäure vermuthen.

Die mit Aether erschöpften Blüthen wurden jetzt wiederholt mit kaltem 90 procentigem Weingeist ausgezogen. Die erhaltenen Auszüge trübten sich beim Vermischen mit Wasser nur sehr wenig und als ich den Weingeist zum grössten Theil abdestillirte und den Rückstand mit Wasser aufnahm, wurde nur eine geringe Menge des oben erwähnten Fettes,

R. Nietzki, E. neues, in d. Blüth. v. Cichorium Intybus enth. Glucosid. 329

welches der Extraction durch Aether entgangen war, ausgeschieden.

Neutrales Bleiacetat bewirkte in der filtrirten Flüssigkeit einen grünlichgelben Niederschlag, der beim Umrühren jedoch bis auf einige schmutzig grüne Flecken wieder verschwand. Letztere enthielten ausser andern färbenden Substanzen den blauen Blüthenfarbstoff, der beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, im durch vorhandene Säuren gerötheten Zustande, in Lösung ging, und an dessen Reindarstellung nicht weiter gedacht werden konnte. —

Die Hauptmenge des Niederschlags war offenbar durch die entstandene freie Essigsäure gelöst worden, denn als ich letztere mit etwas Bleioxydhydrat abstumpfte und darauf einen Ueberschuss von basischem Bleiacetat hinzugefügt, kam derselbe in reichlicher Menge wieder zum Vorschein.

Der sehr voluminöse Niederschlag wurde jetzt auf einem Filter gesammelt, in Wasser vertheilt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade auf ein möglichst geringes Volum gebracht.

Schon nach kurzer Zeit machte sich die Bildung von kleinen, nadelförmigen Krystallen bemerklich, und nach etwa 12 stündiger Ruhe war die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt.

Die von dem gelben Bleiniederschlag abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff entbleite Flüssigkeit gab beim Verdampfen gleichfalls eine bedeutende Menge von Krystallen, welche sich bei näherer Untersuchung als mit den obigen identisch erwiesen, und jedenfalls durch theilweise Löslichkeit der Bleiverbindung, der Fällung entgangen waren.

In der Mutterlauge restirte schliesslich ein amorpher sehr bitter schmeckender Körper, welcher vielleicht mit dem in der Cichorienwurzel enthaltenen Bitterstoff identisch ist.

Ich will hier gleich bemerken, dass die weitern Untersuchungen wie die des heissen alkoholischen, sowie des wässrigen Auszuges der Blüthen, ausser dem erwähnten krystal-

linischen Körper keine bemerkenswerthe Resultate ergaben, und ich desshalb auf letzteren meine ganze Aufmerksamkeit verwandt habe. —

Vor Allem suchte ich mir nun eine ergiebigere Darstellungsmethode dieser Substanz auszubilden. Da die kalt ausgezogenen Blüthen an heissen Weingeist noch immer eine bedeutende Menge des Körpers abgaben, bediente ich mich direct dieses Lösungsmittels.

Das vorherige Extrahiren mit Aether wurde als überflüssig fortgelassen und die getrockneten Blüthen wiederholt mit 60 procentigem Weingeist ausgekocht. Von den vereinigten Auszügen wurde der Alkohol zum grössten Theil durch Destillation getrennt, der Rückstand mit Wasser gemischt und durch Kochen die letzten Alkoholreste verjagt.

Die erkaltete Flüssigkeit wurde darauf von dem auf der Oberfläche ausgeschiedenen Fett durch Coliren getrennt, schwach mit Essigsäure angesäuert, und mit etwas Bleiacetat versetzt. Der in geringer Menge ausgeschiedene grünliche Niederschlag riss die noch in der Flüssigkeit suspendirten Fetttröpfehen mit sich nieder und machte dieselbe leichter filtrirbar. Durch Schwefelwasserstoff wurde jetzt aus dem klaren Filtrat der Bleiüberschuss entfernt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Consistenz eines dünnen Syrups verdampft. Nach etwa zwölfstündigem Stehen wurde der entstandene Krystallbrei auf ein Saugefilter gebracht und dort durch Abwaschen mit kaltem Wasser, welches die Krystalle so gut wie gar nicht löste, von der Mutterlauge so viel als möglich befreit.

Die Ausbeute war eine verhältnissmässig bedeutende und betrug im Durchschnitt  $4\,{}^0\!/_{\!0}$  der getrockneten Blüthen, an ziemlich reiner Substanz.

Da der erhaltene Körper sich durch ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, so schien die Reindarstellung desselben wenig Schwierigkeiten zu bereiten. Ich krystallisirte ihn einigemale aus heissem Wasser um, und erhielt schliesslich blendendweisse zu Sternen und Büscheln vereinigte Nadeln. Dieselben waren unlöslich in Aether,

kaum löslich in kaltem, sehr leicht dagegen in heissem Wasser und Alkohol, ausserdem jedoch, und zwar mit goldgelber Farbe in wässrigem Ammoniak, sowie in den Lösungen freier und kohlensaurer Alkalien. Im letzten Falle jedoch ohne Kohlensäureentwicklung.

Die heisse alkoholische Lösung krystallisirte erst nach vorhergehendem Verdünnen mit Wasser oder beim Verdunsten des Lösungsmittels. Wandte man 30 procentigen Weingeist an, und überliess die Lösung dem freiwilligen Verdunsten, so konnte man mit Leichtigkeit fast zolllange Nadeln erhalten.

Die Krystalle schmeckten vermöge ihrer Schwerlöslichkeit schwach, die warme Lösung ziemlich intensiv bitter. Blaues Lackmuspapier wurde vermöge seiner Alkalität dadurch gelb gefärbt, so dass man eine etwaige Röthung nicht gut erkennen konnte. Da der Körper jedoch in den Blüthen mit einem durch Säuren sich roth färbenden blauen Farbstoff zusammen vorkommt, ist wohl anzunehmen, dass er keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigt. Concentrirte Schwefelsäure löste die Krystalle ohne Färbung, beim Erhitzen trat Verkohlung ein. Eisenchlorid, concentrirte Salzsäure und Chlorwasser bewirkten keine Farbenveränderung. Concentrirte Salpetersäure löste sie unter Entwicklung von Stickoxyd mit zwiebelrother Farbe, welche beim Erwärmen verschwand. In der Flüssigkeit konnte Oxalsäure nachgewiesen werden. Alkalische Kupferlösung wurde dadurch beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reducirt.

Kaliumbichromat und übermangansaures Kali wirkten in saurer Lösung oxydirend.

Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren schon unter 100° Krystallwasser, welches jedoch erst zwischen 120 bis 130° vollständig entwich.

Zwei Bestimmungen des letzteren ergaben 9,80 respective 9,99 %. Bei 215—220° C. schmolz die Substanz unter Bräunung, bei höherer Temperatur entwickelte sich ein Caramelgeruch und es sublimirten kleine gelbe Krystallnadeln.

Einige Analysen des bei 130° getrockneten Körpers ergaben einen Durchschnittsgehalt von 53,0°C. und 5,0°H.

Es lässt sich aus obigen Zahlen wohl mehr als eine Formel berechnen, und ich gelangte bald zu der Ueberzeugung, dass die wahre Zusammensetzung des Körpers durch die Analyse allein nicht würde festgestellt werden können. Alle oben erwähnten Eigenschaften desselben bestärkten meine Vermuthung, dass hier ein Glucosid vorläge, und ich stellte daher den Versuch an, dasselbe auf die übliche Art durch Kochen mit verdünnten Säuren in seine Componenten zu spalten.

Zu diesem Zweck wurde eine mässig concentrirte Lösung der Substanz mit etwas verdünnter Schwefelsäure und zum Kochen erhitzt.

Nach einigen Minuten fing die Flüssigkeit an, stark zu stossen, und gleichzeitig machte sich die Ausscheidung von kleinen Krystallen bemerkbar, welche sich dann rasch vermehrten. Als ich das Gefäss vom Feuer entfernte, war die Flüssigkeit in wenigen Augenblicken zu einem Conglomerat von feinen Krystallnadeln erstarrt.

Da dieses gänzlich veränderte Löslichkeitsverhältniss unzweifelhaft auf die Bildung eines neuen Körpers schliessen liess, so filtrirte ich die entstandenen Krystalle ab, und befreite dieselben durch Waschen mit kaltem Wasser so viel als möglich von der Mutterlauge. Als ich aus letzterer die freie Säure durch Baryumcarbonat entfernt hatte, restirte beim Verdampfen ein Syrup, in welchem sich Traubenzucker durch alle ihm eigenthümliche Reactionen nachweisen liess. Es war also wie bei den meisten Glucosiden eine Spaltung in Traubenzucker und einen zweiten Körper eingetreten.

Dieses Spaltungsproduct bildet feine Nadeln und Blättehen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen. Dieselben waren fast farblos, sobald sie aus dem reinen Glucosid dargestellt waren. Verwandte ich dazu ein weniger reines Product, so zeigten sie die Farbe des gelben Sandes.

Die Reactionen des Körpers zeigten mit denen des Glucosids einige Aehnlichkeit, Blei-Salze bewirkten in seiner Lösung einen goldgelben Niederschlag, der sich in freier Essigsäure löste. Ebenso reducirte der Körper alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung und löste sich in ammoniakfreien und kohlensauren Alkalien mit intensiv gelber Farbe, im letztern Fall gleichfalls ohne Kohlensäure-Entwickelung. Die so erhaltenen Lösungen zeigten die Erscheinung der Fluorescens in ausserordentlich hohem Maasse. Beim Uebersättigen mit Säuren wurde der Körper in Gestalt kleiner Krystalle wieder abgeschieden. Von concentrirter Schwefelsäure wurde er ohne Färbung gelöst. - Wesentlich abweichend von dem des Glucosids war jedoch sein Verhalten gegen Eisenchlorid und Chlorwasser, welches erstere ihn intensiv dunkelgrün, letzteres vorübergehend carminroth färbte. Das Löslichkeitsverhältniss war ausserdem gänzlich verändert. Die Substanz löste sich selbst in heissem Wasser äusserst schwierig, leichter jedoch in heissem Alkohol und heisser Essigsäure, aus welchem letztern Lösungsmittel sie namentlich schön krystallisirte.

Ferner löste sie sich, wenn auch schwierig, in Aether.

Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 250 — 255° C.; darüber hinaus erhitzt, sublimirte derselbe unter theilweiser Verkohlung in schönen, glänzenden Blättchen. Um ihn für die Analyse zu reinigen, fällte ich ihn einige Male aus alkalischer Lösung mit Salzsäure und krystallisirte ihn schliesslich aus heisser Essigsäure um.

Die so erhaltenen Krystalle enthielten Krystallwasser, was sie jedoch schon theilweise im Exsiccator über Schwefelsäure unter Verwitterung verloren, weshalb ich auf eine Bestimmung desselben verzichten musste. Bei  $100-120^{\circ}$  wurde die Substanz wasserfrei und verschiedene mit derselben ausgeführte Verbrennungen gaben sehr gut übereinstimmende Resultate. Ich fand im Mittel 60,12 C. und 3,68 H.

Die bei der Analyse, sowohl des Glucosides als des Spaltungsproduktes erhaltenen Zahlen zeigen eine bedeutende Uebereinstimmung mit den für das Rutin und das aus ihm erhaltene Quercetin berechneten Werthen, und da ich diese Körper niemals in Händen gehabt hatte, so bin ich lange im Zweifel gewesen, ob hier dieselben nicht vorlägen, zumal sie, den vorliegenden Angaben zufolge, verschiedene Eigenschaften mit den gegenwärtigen Substanzen gemein haben.

Zwenger und Dronke geben dem Rutin die Formel  $\mathbb{C}^{25}$   $\mathbb{H}^{28}$   $\mathbb{O}^{15}$ , dem Quercetin  $\mathbb{C}^{13}$   $\mathbb{H}^{10}$   $\mathbb{O}^{6}$  und nehmen die Spaltung des Erstern nach dem Schema:

$$C^{25} H^{28} O^{15} + 3 H^{2} O = C^{13} H^{10} O^{6} + 2 C^{6} H^{12} O^{6}$$

an. Diese Formeln verlangen für das Rutin 52,82 C und 4,92 H, für das Quercetin 58,91 C und 3,87 H. Letztere Zahl würde nun mit der für den zweiten Körper gefundenen wenig übereinstimmen, doch haben in letzter Zeit Hlasiwetz und Pfaundler für das Quercetin die Formel  $\mathbb{C}^{27}$  H<sup>18</sup>  $\mathbb{O}^{12}$  aufgestellt, welche 60,67 C und 3,37 H verlangt.

Entspricht dieses nun der wirklichen Zusammensetzung des Quercetins, so kann natürlich die obige Rutinformel nicht die richtige sein. Dieses könnte alsdann nur die Zusammensetzung  $\mathbb{C}^{39}$  H<sup>40</sup>  $\mathbb{C}^{23}$  haben und sich nach dem Schema

$$\mathbb{C}^{39} \, \mathbb{H}^{40} \, \mathbb{O}^{23} \, + \, \mathbb{H}^2 \, \mathbb{O} = \mathbb{C}^{27} \, \mathbb{H}^{18} \, \mathbb{O}^{12} \, + \, 2 \, \mathbb{C}^6 \, \mathbb{H}^{12} \, \mathbb{O}^6$$
 spalten. Diese Formel verlangt: 53,42 C und 4,56 H.

Ich bin schliesslich jedoch zu der Ueberzeugung gelangt, dass meine Substanzen kein Rutin und Quercetin waren. Letztere werden von allen Autoren als lebhaft gelbe Körper beschrieben und sind Farbstoffe. Meine Substanzen färbten sich durch Alkalien zwar gelb, doch hatte die so entstandene Lösung nicht das geringste Färbevermögen.

Ausserdem reducirt das Rutin nach Zwenger und Dronke alkalische Kupferlösung nicht, und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, wodurch es sich von dem andern Glucosid wesentlich unterscheidet.

Das Spaltungsproduct zeigte in seinen Eigenschaften die meiste Aehnlichkeit mit dem Morin, aber auch hier fehlten die characteristischsten Reactionen. Eine alkalische Lösung des Morins färbt sich nach Wagner durch Einwirkung von Natriumamalgam erst indigblau, dann grün und schliesslich gelb, während reine Lösung des Spaltungsproductes unter gleichen Umständen keine Farbenveränderung zeigte.

Die für das Spaltungsproduct gefundenen Zahlenwerthe führten mich zu der Formel  $\mathbb{C}^{20}$  H<sup>14</sup>  $\mathbb{O}^9$ .

Berechnet.	Gefu	nden.		
	I.	II.	111.	IV.
60,30 C	60,06	60,15	60,08	60,19
3,51 H	3,71	3,73	3,57	3,74

Es ist dieses die einzige Formel, welche gleichzeitig der Zersetzung des Glucosids Rechnung trägt. Letzteres hätte danach die Zusammensetzung: C<sup>32</sup> H<sup>34</sup> O<sup>19</sup> und spaltete sich nach dem Schema:

$$\mathbb{C}^{32}\,\mathrm{H}^{34}\,\mathrm{O}^{19}\,+\,2\,\mathrm{H}^{2}\,\mathrm{O}\,=\,\mathbb{C}^{20}\,\mathrm{H}^{14}\,\mathrm{O}^{9}\,+\,2\,\mathbb{C}^{6}\,\mathrm{H}^{12}\,\mathrm{O}^{6}.$$

Berechnet für	$\mathbb{C}^{32}\mathbb{H}^{34}\mathbb{O}^{19}$ .	Gefunden.	
	I.	II.	III.
53,18 C	52,96	53,11	.52,74
4,70 H	5,07	4,87	5,10

Das gefundene Krystallwasser würde ziemlich genau einem Gehalt von  $4^{1/2}$  Molekülen entsprechen.

Berechnet.	Gefu	nden.
	I.	II.
10,07	9,99	9,87.

Da meine Versuche, etwas über die Constitution des Spaltungsproductes zu erforschen, bis jetzt keinen Erfolg gehabt haben, so kann ich diese Formeln natürlich nur mit Vorbehalt mittheilen.

Mit schmelzendem Kalihydrat behandelt gab das Spaltungsproduct eine tief gelbbraune Schmelze, die sich in Wasser zu einer braunen Flüssigkeit löste. Salzsäure fällte daraus braune Flocken, und als ich die saure Flüssigkeit mit Aether ausschüttelte, hinterliess dieser beim Verdunsten einen braunen, amorphen Rückstand. Derselbe reagirte stark sauer und bewirkte in Eisenchloridlösung einen fast schwarzen Niederschlag.

Das Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wirkte auf das Spaltungsproduct fast gar nicht ein. Chamäleonlösung oxydirte es unter Bildung eines braunen, humusartigen Körpers. —

Salpetersäure löste es, wie das Glucosid, mit zwiebelrother Farbe, die beim Erhitzen unter Stickoxydentwickelung verschwand. Oxalsäure konnte diesmal jedoch nicht nachgewiesen werden.

Brom wirkte auf die trocknen Krystalle energisch ein, und unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure entstand ein blutrother, harzartiger Körper, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Ein nicht günstigeres Resultat erhielt ich, als ich das Brom auf die essigsaure Lösung der Substanz einwirken liess.

Obwohl sich das Spaltungsproduct wie eine schwache Säure verhielt, ist es mir doch nicht gelungen, krystallisirte Salze davon darzustellen.

Das Bleisalz bildete einen amorphen Niederschlag, der sich in heissem Wasser etwas löste, beim Erkalten jedoch sich in Gestalt von Flocken abschied. Das Baryumsalz trocknete beim Verdunsten seiner Lösung zu einer gummiartigen Masse zusammen.

Das Ausgehen des Materials und die vorgerückte Jahreszeit, welche ein neues Beschaffen desselben unmöglich machte, verhinderten mich, diese Versuche zum Abschluss zu bringen. Da ich jedoch den geringen Erfolg derselben wohl auch dem Umstande zuschreiben darf, dass ich gezwungen war, zuletzt mit minimalen Quantitäten der Substanz zu arbeiten, so betrachte ich die Arbeit keineswegs als beendet und hoffe in den folgenden Sommern darauf zurückzukommen.

Uebrigens habe ich gefunden, dass das Glucosid bei seiner Darstellung stets kleine Mengen des Spaltungsproductes beigemengt enthält, welche beim Umkrystallisiren zum Theil in der Mutterlauge zurückbleiben. Um dasselbe vollständig daraus zu entfernen, habe ich das für die Analyse bestimmte Glucosid wiederholt mit Aether behandelt.

Ob das Spaltungsproduct in der Blüthe schon fertig vorkommt oder ob während der Operation eine theilweise Zersetzung des Glucosids vor sich geht, habe ich nicht entscheiden können. —

In den übrigen Theilen der Cichorienpflanze, dem Kraute, und der Wurzel habe ich keinen dieser Stoffe auffinden können und vermuthe desshalb, dass das Vorkommen derselben nur auf die Blüthen beschränkt ist.

Ausser den Cichorienblüthen habe ich unlängst die blauen Kornblumen (von Centaurea Cyanus), welche gleichfalls durch Ammoniak stark grün gefärbt werden, einer, bis jetzt allerdings nur flüchtigen Untersuchung unterworfen. Ich fand darin eine Substanz, welche zwar nicht mit dem Glucosid, aber mit dem Spaltungsproduct desselben eine bedeutende Achulichkeit zeigte. Da ihr jedoch die eisengrünende Eigenschaft abging, so konnte sie nicht damit identisch sein.

Die nähere Untersuchung dieses Körpers, dessen Quantität übrigens eine ausserordentlich geringe war, habe ich mir für spätere Zeiten vorbehalten.

#### Mittheilungen.

Von Ad. Starting, Apotheker in Rhede.

Eine neue Art Minimalthermometer.

Das sogenannte Baroscop (eine dicht verschlossene Flasche gefüllt mit einer Lösung von Campher, Salpeter und Salmiak in Branntwein) welches als beliebter Wetterprophet hier und da angetroffen wird, kann sehr gut, wenn es nicht gerade um genaue Bestimmungen zu thun ist, als Minimalthermometer dienen.

Ich habe neben dem Baroscop einen Thermometer hängen, und nach vielfachen Beobachtungen ist es mir gelungen, des Morgens die Temperatur, die wir in der Nacht hatten, wenigstens annähernd zu bestimmen.

Bei niederer Temperatur entsteht eine flockig krystallinische Ausscheidung der gelösten Substanzen, steigt die Temperatur, so verschwindet allmählig der Niederschlag. Je niederer die Temperatur des Nachts war, um so mehr Niederschlag ist auch entstanden.

Im Spätherbst und Winter, wenn Tags über die Temperatur nicht hoch genug kommt, um den des Nachts entstandenen Niederschlag wieder zu lösen, hört die Beobachtung auf, es legt sich dann der Niederschlag allmählig fest auf den Boden der Flasche an.

Im Frühsommer zur Zeit der Nachtfröste genügt des Morgens ein Blick auf das Baroscop, um zu bestimmen, ob die Temperatur so niedrig gewesen ist, dass sie Blüthen und Früchten geschadet hat.

#### Schadhafte Haar- und Florsiebe wieder brauchbar zu machen.

Nach längerem Gebrauche entstehen in Haar - und Florsieben häufig Löcher, die natürlich das Sieb unbrauchbar machen. Bei neuen kaum gebrauchten Haarsieben entstehen zuweilen diese Löcher, wahrscheinlich in Folge zu starken Anspannens. Um solche Siebe wieder brauchbar zu machen, bestreiche ich die schadhaften Stellen mehreremale auf beiden Seiten mit einer dicken Lösung von Gummi elasticum in Chloroform.

Collodium, Heftpflaster, englisches Pflaster, Mittel, die auch dazu benutzt werden, sind meiner Erfahrung nach lange nicht so haltbar, wie die oben genannte Lösung.

## Eisenhaltiges Filtrirpapier.

Ich erhielt unlängst eine Sendung Filtrirpapier, untersuchte dasselbe in der Weise auf Blei, dass ich einen Bogen zu Asche verbrannte, die Asche mit Salpetersäure erwärmte, darauf filtrirte. Das Filtrat wurde nicht gefärbt von Schwefelwasserstoff, von Schwefelammon jedoch schwarz gefällt. Ein Bogen des Papiers wurde mit Essig übergossen, einige Zeit stehen gelassen, dann der Essig abgegossen; ein Theil im Uebermaass mit Schwefelammon versetzt, gab einen schwarzen Niederschlag, ein anderer Theil mit Kaliumeisencyanür versetzt, einen Niederschlag von Berlinerblau.

Die quantitative Analyse ergab in einem Bogen ungefähr zwei Decigramm Eisen.

Die Spuren Eisen, die bei Revisionen in vielen Chemikalien gefunden werden, mögen sehr oft aus dem Filtrirpapier kommen.

#### Opium.

Ich untersuchte unlängst eine Sendung Opium nach der Schacht'schen Methode auf Morphium; die Untersuchung ergab einen Procentgehalt an Morphium von nur 7,5. Eine vorschriftsmässig bereitete Probetinktur ergab ein spec. Gewicht von nur 0,972. Das Opium zeigte äusserlich die Beschaffenheit des besten Smyrnaer Opiums; nur waren die Kuchen im Innern sehr hart, beinahe spröde.

# Quina-Laroche ferrugineux oder Laroche's eisenhaltiger Chininwein.

Untersucht von G. C. Wittsfein.

Wenn man der dieses Geheimmittel begleitenden 24 Seiten langen Schrift Glauben schenken will, so wäre dasselbe schon im Jahre 1809 von der Pariser Société d'encouragement mit 16600 Frank und 1811 von der dortigen Société d'agriculture mit der goldenen Medaille prämiirt worden. Auf dem der Flasche, welche das Mittel enthält, angeklebten Schilde ist angegeben, es sei auch 1855 und 1867 in Paris und 1873 in Wien ausgestellt gewesen; in diesen drei Fällen muss aber das Preisgericht keine Notiz davon genommen haben, denn sonst hätte Herr T. Laroche gewiss sich darüber ausgesprochen.

Empfohlen ist das Mittel gegen Verdauungsschwäche, Bleichsucht, Blutflüsse, Magenkrämpfe, Entkräftungen u. s. w. Es wird in ganzen und halben Flaschen verkauft, erstere zu 5, letztere zu 3 Frk. Die halbe Flasche enthält circa 8 Unzen (240 Gramm).

Der Name "eisenhaltiger Chininwein" liess erwarten, dass das Präparat Eisen, Chinin und Wein oder Weingeist enthalte; Laroche fügt hinzu, es seien drei Chininarten dazu angewandt. Offenbar hat er sagen wollen: drei Chinaarten, denn, abge-

sehen davon, dass es nur 1 Art Chinin giebt, datirt ja das Präparat schon aus einer Zeit, wo die Alkaloïde der Chinarinden noch so gut wie unbekannt waren.

Das Präparat bildet eine bräunlichgelbe, klare, dunn syrupartige, aromatisch pomeranzenähnlich und geistig riechende, schwach geistig, süss und bitter aromatisch schmeckende, sauer reagirende Flüssigkeit. Eisen giebt sich durch den Geschmack nicht zu erkennen.

Ammoniak bewirkte eine Verdunkelung der Flüssigkeit, ohne sie zu trüben. Als nun noch Ammoniumsulphid hinzugesetzt wurde, trat keine weitere Veränderung ein. Eisen ist also nicht darin.

Kalilauge verhielt sich wie Ammoniak.

Baryumchlorid und Silbernitrat verursachten schwache Trübungen.

Eisenchlorid bewirkte spurweise ziemliche Färbung.

Beim Verdunsten zur Trockne hinterblieben 31 1/2 Procent, welche wesentlich aus Zucker bestanden. Man löste diesen Rückstand wieder in möglichst wenig Wasser, machte die Lösung mit kohlensaurem Kali alkalisch, schüttelte sie hierauf mit Aether und liess den abgegossenen Aether verdunsten. Was dabei zurückblieb, betrug äusserst wenig, schmeckte kaum etwas bitter, erlitt durch Kalilauge keine Trübung, auch durch Chlorwasser und Ammoniak keine Veränderung, war mithin frei von Chinin.

Es konnte aber möglicherweise eine höchst geringe Menge Cinchonin, welches vom Aether bekanntlich nicht gelöst wird, zugegen sein. Daher liess man auf die alkalische Flüssigkeit nach dem Aether auch noch absoluten Weingeist einwirken: dieser entzog ihr jedoch ebenfalls nichts Alkaloïdisches. Das Präparat hat folglich auch keine Chinarinde gesehen, in dem ihm gegebenen Namen ... eisenhaltiger Chininwein" ist mithin nur die letzte Silbe nicht gelogen; es besteht nemlich lediglich aus einem weingeistigen gezuckerten Auszuge der unreifen Pomeranzen.

Schon die erste Auflage meiner Geheimmittellehre (1866) enthält einen "Sirup von Laroze," der nach der Untersuchung von Hager & Jacobsen ein schwach weingeistiger, mit Zucker zum Syrup gemachter Auszug der Pomeranzenschalen ist. Der Unterschied zwischen beiden Präparaten ist so gering, dass sie sowohl, wie die Namen Laroche und Laroze für identisch angesehen werden können.

## Analyse der Asche der Euphorbia amygdaloïdes und der Herniaria glabra von verschiedenen Standorten.

Von G. C. Wittstein.

Es wurden die ganzen Pflanzen im blühenden Zustande zur Untersuchung verwendet,

## 1) Euphorbia amygdaloïdes.

	Von Kiesel- boden.	Von einem anderen Kie- selboden.
Ausbeute der lufttrocknen Pflanzen		
an Asche	5,936 Proc.	4,850 Proc.

#### Procentische Zusammensetzung der Aschen.

Kali	33,441 Proc.	15,362 Proc.
Natron	1,443 ,,	0,298 "
Natrium (mit dem Chlor verbunden)	1,155 "	0,540 "
Kalk	15,121 ,,	33,135 - ,,
Magnesia	4,370 "	4,796 ,
Alaunerde	1,057 "	1,325 "
Eisenoxyd	0,413 "	0,656 "
Manganoxyduloxyd	0,344 "	Spur
Chlor	1,781 ,,	0,833 "
Schwefelsäure	<b>7,1</b> 35 "	3,733 "
Phosphorsäure	5,414 "	4,474 ,,
Kieselsäure	12,093 "	8,684 ,,
Kohlensäure	15,832 "	25,970 "
Summa:	99,599.	99,806,

#### 2) Herniaria glabra.

	a. Von Kiesel- boden.	b. Von Dolomit- boden.
Ausbeute der lufttrocknen Pflanzen		
an Aschè	7,132 Proc.	6,622 Proc.

#### Procentische Zusammensetzung der Aschen.

Kali	24,380 Proc.	8,680 Proc.
Natron	4,110 -,,	3,860 .,,
Natrium (mit dem Chlor verbunden)	1,702 ,,	0,691 "
Kalk	14,349 "	30,400 ,,
Magnesia	6,300 ,,	14,839 "
Alaunerde	1,321 "	1,755 "
Eisenoxyd	1,038 "	0,430 ,,
Manganoxyduloxyd		·
Chlor	2,624 ,,	1,066 ,,
Schwefelsäure	1,717 "	1,746 ,,
Phosphorsäure	9,729 ,,	8,421 ,,
Kieselsäure	14,445 ,,	6,367 ,,
Kohlensäure	17,694 "	21,505 "
Summa	99,409.	99,760.

## Mittel zur Erkennung der Mineralsäuren im Essig.

Von Strohl.

Dieses Mittel gründet sich auf die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalks in verdünnter Essigsäure und dessen Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren. Das hier zu verwendende Reagens ist daher der oxalsaure Kalk. Da die Reagentien um so empfindlicher, je frischer sie sind, so muss man dahin trachten, den oxalsauren Kalk erst in dem Augenblicke zu erzeugen, wo er wirken soll, indem man nemlich in die zu untersuchende Flüssigkeit bestimmte Mengen aufgelösten oxalsauren Ammoniaks und Chlorcalciums giesst. Da sie aber um so sauerer sein muss, je mehr oxalsaurer Kalk aufzulösen

ist, und da folglich der Grad der Empfindlichkeit der Methode mit der Menge des zugesetzten Reagens abnimmt, auch ein Ueberschuss des einen oder andern der beiden Salze vermieden werden muss, so hat man die beiden Solutionen der Reagentien so herzustellen, dass sie die nachstehenden Bedingungen erfüllen:

- 1) Sich in gleichen Raumtheilen genau zu neutralisiren;
- 2) So verdünnt zu sein, dass nur eine Trübung eintreten kann, aber eine sehr deutliche in von Mineralsäuren freiem Essig erfolgt.

Darstellung des Reagens. Durch eine Reihe von Versuchen habe ich gefunden, dass ½ Aequivalent eines jeden in Wasser bis zu 1 Liter Verdünnung gelösten Salzes Flüssigkeiten giebt, welche den verlangten Bedingungen entsprechen, d. h. ½ C.C. Lösung des oxalsauren Ammoniaks und ½ C.C. Lösung des Chlorcalciums geben zu 50 C.C., von Mineralsäuren freiem Essig gesetzt eine sehr deutliche Trübung.

Darstellung der titrirten sauren Flüssigkeiten. Von dem gewöhnlich vorkommenden Fälschungsgrade des Essigs mit Mineralsäuren ausgehend, stellte ich Flüssigkeiten dar, welche in jedem C.C. 2 Centigr. wasserfreie Säure enthalten. Zu diesem Zwecke prüfte ich die zu verwendenden Säuren erst auf ihr specifisches Gewicht und ersah dann aus den Tabellen von Bineau, Ure etc. ihren Procentgehalt an wasserfreier Säure. Angenommen, das spec. Gew. der Schwefelsäure habe 1,841 ergeben, so weisen die Tabellen aus, dass darin 80 Proc. wasserfreie Säure enthalten sind. Will man nun daraus eine Flüssigkeit herstellen, welche per C.C. 2 Centig. oder, was dasselbe ist, in 100 C.C. 2 g. SO<sup>3</sup> enthält, so setzt man an:

$$100: x = 80: 2$$

und bekommt

$$x = \frac{100 \times 2}{80} = 2,5,$$

d. h. man bedarf für 100 C.C. Flüssigkeit 2,5 g. Säure von obigem Gehalte.

Ebenso verfährt man bei der Anfertigung der übrigen verdünnten Säuren.

Bestimmung der Grenze der Empfindlichkeit für die verschiedenen Säuren. Man giesst in einen Reagirkelch 50 C.C. Essig, setzt dazu 1/2 C.C. von jeder der beiden Solutionen, welche bei ihrem Zusammentreffen oxalsauren Kalk bilden, und erhält dadurch eine sehr deutliche Trübung. Hierauf tröpfelt man aus einer in 1/10 C.C. getheilten Bürette von der titrirten Säure so lange hinzu, bis die Trübung wiederum vollständig verschwunden ist. Angenommen, es seien dazu 6 C.C. erforderlich gewesen. Man wiederholt nun den Versuch, jedoch mit dem Unterschiede, dass zuerst die Säure und in kleinerer Menge in den Essig kommt: man setzt z. B. 4 C. C. Säure zu 46 C. C. Essig, und dann erst das Reagens (1/2 C.C. oxalsaure Ammoniaklösung und ½ C.C. Chlorcalciumlösung). Wenn die Trübung sofort wieder verschwindet, so waren 4 C.C. Säure zu viel, und man wiederholt den Versuch mit weniger Säure. Bleibt aber die Trübung, so repetirt man mit mehr als 4 C.C. Säure.

Auf diese Weise gelangt man zuletzt an die äusserste Grenze der Empfindlichkeit für jede der Säuren. So ergab sich für die Salpetersäure, von der man anfangs 6,5 C.C. gebraucht hatte, als Grenze 5 C.C.

#### Als Grenzen fand man:

Für die Salzsäure " " Salpetersäure 5,0 " " " Schwefelsäure

Da jede dieser verdünnten Säuren in 1 C.C. 2 Centig. wasserfreie Säure enthält, so reichen

> 5 Centig. wasserfreie Salzsäure (HCl), " Salpetersäure (NO<sup>5</sup>), 10 ,, 7 ,, Schwefelsäure (SO3)

in 50 C.C. Essig hin, um zu verhindern, dass derselbe durch den Zusatz des oxalsauren Kalks (resp. des zu seiner Entstehung angewandten Reagens) eine Trübung erleidet.

Mit andern Worten:

5 Centig. wasserfreie HCl 10 ,, NO5 ,, und 7 ,, SO3 ,,

können in 50 C.C. Essig erkannt werden, oder, wenn man mit 20 multiplicirt,

> 1 g. wasserfreie HCl NO<sup>5</sup>2 " " und 1,4,,  $SO^3$ 22

in 1 Liter Essig.

Die Grenze der Empfindlichkeit für die gewöhnlich im Handel vorkommenden Säuren ist

Für die Salzsäure von 1,174 spec. Gew.  $1,0 \times 2,85 = 2,85$  g. "Salpetersäure", 1,330 " "  $2.0 \times 2.2 = 4.40$  " " Schwefelsäure, 1,843 " "  $1,4 \times 1,22 = 1,71$  "

Um also die Gegenwart einer Mineralsäure im Essig zu erkennen, setzt man zu 50 C.C. desselben 1/2 C.C. oxalsaure Ammoniaklösung und 1/2 C.C. Chlorcalciumlösung, von denen jede im Liter 1/5 Aeq. Salz enthält, nemlich vom oxalsauren Ammoniak (NH<sup>4</sup>O + C<sup>2</sup> O<sup>3</sup>)  $^{71}/_{5} = 14.2$  g., und vom Chlorcalcium (CaCl)  $^{55}/_{5} = 11$  g.

Verschwindet die anfangs entstandene Trübung nicht wieder vollständig, so enthält der Essig per Liter weniger als

> 2,85 g. Salzsäure, oder 4,40 ,, Salpetersäure, oder 1,70 "Schwefelsäure.

Tritt aber wieder völlige Klarheit ein, so enthält er mindestens so viel von der einen oder anderen Mineralsäure, (Journ. de Pharm. et de Chim., Sept. 1874, XX. 172. Vergl. S. 193. Mittheilungen von Prof. Hilger).

#### Ueber das lösliche Stärkmehl.

Von Muskulus. \*)

Man betrachtet allgemein als lösliches Stärkmehl dasjenige in kaltem und heissem Wasser lösliche und durch Jod
violett werdende Pulver, welches, nach dem Verfahren von
Béchamp, durch Behandeln des Stärkmehls mit Schwefelsäure
erhalten wird. Dieses Präparat ist indessen nicht rein. Da
die Stärkekörner aus concentrischen, in ihrer Dichtigkeit ungleichen Lagen bestehen, so werden sie von der Schwefelsäure
nicht gleichförmig angegriffen; während die eine Lage in den
löslichen Zustand übergeht, erleidet die andere eine tiefer
greifende Modification, indem sie sich in Dextrin und Glykose
umwandelt, andererseits sehen viele Chemiker in der durch
Jod hervorgerufenen violetten Färbung den Beweis eines
Gemenges von roth färbbarem Dextrin und blau färbbarem
löslichem Stärkmehl.

Das Stärkmehl wird durch Reiben in einem rauchwandigen Mörser mit viel Wasser theilweise löslich. Man nimmt an, dass dabei die äussere Hülle unlöslich bleibt und nur der Kern in Lösung geht. Man hat dieser löslichen Modification verschiedene Namen gegeben: lösliches Satzmehl (Guibourt), Gummi (Raspail), Amidin (Saussure), modificirtes Amidon (Caventou), Amidin und lösliches Amidin (Guerin, Varry), Amylogene (Delffs) Die Ausbeute daran ist stets nur eine sehr geringe.

Um mehr davon zu bekommen, suchte Flückiger die Körner durch Materien aufzuschliessen, welche keine Metamorphose derselben bewirken; er vermied daher Säuren, Alkalien, Wärme und bediente sich nur neutraler Salze. So fand er, dass das Chlorcalcium sowie alle übrigen in Wasser leicht löslichen Neutralsalze die Eigenschaft besitzen, das Stärkmehl in grossen Mengen aufzulösen. Bringt man Stärkmehl in eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium und rührt fleissig um, so erhält man binnen einigen Tagen einen

<sup>\*)</sup> Aus dem Bulletin de la Société chim. de Paris, 5. Juli 1874, pg. 26.

Wttst.

flüssigen Kleister, der sich nach dem Verdünnen mit viel Wasser filtriren lässt. Das Filtrat ist farblos klar, wird durch Jod blau gefärbt und durch Weingeist niedergeschlagen. Fl. gelang es auf diese Weise,  $\frac{4}{5}$  des Stärkmehls in Lösung zu bringen. Das Präparat ist das nämliche, wie das mit kaltem Wasser erhaltene. Der Verf. nennt es, wie Delffs, Amylogen.

Das Problem wäre also gelöst, wenn das Amylogen wirklich im Wasser gelöst enthalten wäre. Allein diese Löslichkeit ist eine sehr zweifelhafte. In der That läuft die Amylogenflüssigkeit erst nach starker Verdünnung mit Wasser durch's Filter; einigermaassen concentrirt, geht dieser Akt nur sehr schwierig von statten, die Poren des Papiers verstopfen sich bald und lassen dann fast nichts mehr durch.

Die durch Weingeist gefällte Materie löst sich in Wasser, so lange sie noch feucht ist, wird aber durch Trocknen selbst in kochendem Wasser nicht wieder löslich, und kann durch Chlorcalcium nicht wieder in den früheren Zustand zurückgeführt werden.

Verdunstet man eine solche Solution, so entstehen bei beginnender Concentration Flocken, welche von kochendem Wasser nicht wieder gelöst werden.

Ein ähnlicher Vorgang findet statt in einer verdünnten Solution, wenn man sie gefrieren lässt. Nach dem Wiederaufthauen findet man die Flüssigkeit trübe, und durch Wärme wird sie nicht wieder klar.

Setzt man zu einer solchen Lösung Jod, so entsteht nach einiger Zeit ein dunkelblauer Niederschlag, der beim Umrühren die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit nicht beeinträchtigt, aber in der Ruhe sich neuerdings ablagert.

Lösliches Stärkmehl. Die Eigenschaft, welche das Amylogen besitzt, durch blosses Trocknen unlöslich zu werden, ohne dass es gelingt, dasselbe wieder in den vorigen Zustand zurückzuführen, lässt vermuthen, dass es einigermaassen die Struktur des Stärkekorns beibehalten hat. In der That kann man diese Struktur vollständig zerstören und das Stärkmehl in eine Materie umwandeln, welche, wie das

Amylogen, durch Trocknen unlöslich wird, aber seine frühere Löslichkeit leicht wieder erlangen kann; unter andern lässt die Leichtigkeit, mit welcher seine verdünnten oder concentrirten Lösungen durch's Filter gehen, an der wirklichen Löslichkeit in Wasser keinen Zweifel übrig.

Ich habe diese Materie schon vor einigen Jahren erhalten (Comptes rendus, LXV. 875); anfangs hielt ich sie für Dextrin, aber später erkannte ich sie als Stärkmehl. Ihre Gewinnung geschieht auf folgende Art. In einem Kolben, welcher 2 Liter mit 1/50 Schwefelsäure versetztes Wasser enthält, bringt man 400 g. Stärkmehl, erwärmt unter beständigem Schütteln bis zur vollständigen Lösung und bis zu dem Zeitpunkte, wo das Jod eine violette Färbung giebt. Man giesst dann die Flüssigkeit noch warm in eine Schale, fügt einige Stücke Kreide hinzu, filtrirt nach erfolgter Sättigung, verdunstet zum Syrup, beseitigt den ausgeschiedenen Gyps und stellt bei Seite. Nach 24 Stunden fängt der Syrup an, sich zu trüben und einen weissen Absatz zu bilden, der immer mehr zunimmt und allmälig bis zur halben Höhe der Flüssigkeit hinaufreicht. Unter dem Mikroskope erscheint derselbe aus ziemlich gleich grossen Körnern bestehend; unter dem Syrup nehmen dieselben an Grösse allmälig zu und nach einem Monate haben sie einen Durchmesser von 1 bis 2 Hundertel Millimeter erreicht. Da sie sich nicht in kaltem Wasser lösen, so kann man sie dadurch von gleichzeitig miterzeugtem Dextrin und Glykose leicht befreien. Hierauf getrocknet, erscheinen sie als ein glänzendes, weisses Pulver vom Ansehn des Amylums. Dasselbe ist aber noch nicht ganz rein, sondern enthält noch ein wenig Amylogen, welches sich durch die violettblaue Färbung, welche seine Solution mit Jod annimmt, und einige trübende Flocken, da das Amylogen durch das Trocknen unlöslich geworden ist, zu erkennen giebt. Man befreit es davon, indem man es in warmem Wasser löst und ein wenig Weingeist hinzufügt, worauf das Amylogen sich niederschlägt. Man filtrirt sodann, verdunstet bis zum Erscheinen eines Absatzes und stellt kalt; nach einigen Stunden hat sich die Flüssigkeit ganz mit einer weissen, körnigen

Ausscheidung angefüllt, welche man trocknet. Sie enthält jetzt noch 10 Procent Wasser, welche bei 160° entweichen.

Frisch gewaschen ist diese Substanz in kaltem Wasser ganz unlöslich und reducirt nicht alkalisches Kupfertartrat; lässt man sie aber einige Zeit mit Wasser in Berührung, so löst sie sich merklich und es entsteht ein wenig Glykose. Bei 50° löst sie sich vollständig und beim Erkalten dieser Lösung erfolgt keine Ausscheidung. Durch Abdampfen erhält man einen unlöslichen Rückstand; aber diese Unlöslichkeit ist keine absolute wie beim Amylogen, denn man braucht nur einen Augenblick mit Wasser zu kochen, um die ursprüngliche Löslichkeit wieder herzustellen. Das Ansehn jenes Rückstand ist auch ganz anders, denn er erscheint weiss und pulverig, während das Amylogen wie getrockneter Kleister aussieht, hornartig zähe und schwer pulverisirbar ist. Weingeist fällt den Körper ebenfalls aus seinen Lösungen als einen in kaltem Wasser unlöslichen.

Frostkälte wirkt ebenso, aber nach dem Aufthauen sieht man, statt einer wie eine Amylogen-Solution trüben Flüssigkeit, am Boden des Gefässes einen dichten Niederschlag, während die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint und nur noch Spuren löslicher Materie enthält.

Das Rotationsvermögen dieses Körpers ist beinahe das Vierfache von demjenigen der Glykose.

Wenn er mit Dextrin und Glykose, wie in der Mutterlauge, worin die Körner entstanden sind, vermischt ist, so verschwinden alle diese Eigenschaften. Obgleich diese Mutterlauge noch viel davon enthält, so ist es doch unmöglich, ihn im unlöslichen Zustande zu gewinnen, sei es durch Abdampfen, oder durch Weingeist oder durch Gefrieren. Wenn man aber einen Theil der fremden Materien durch fractionirte Fällungen mit Weingeist entfernt, so treten die characteristischen Merkmale des Körpers wieder hervor.

Das käufliche Dextrin verhält sich analog. Man kann daraus Körner löslichen Stärkmehls gewinnen, wenn man es in Wasser löst, die Lösung filtrirt, zum Syrup verdunstet und, um das Schimmeln zu verhüten, ein wenig Weingeist zusetzt. Nach einigen Monaten hat sich ein Absatz gebildet, welcher aus in kaltem Wasser unlöslichen und alle oben angeführten Eigenschaften besitzenden Körnern besteht.

Einwirkung des Jods. Die Solutionen des löslichen Amylums nehmen, je nachdem sie mehr oder weniger concentrirt sind, mit Jod sehr verschiedene Farben an. Eine verdünnte Lösung wird roth; ist sie bis zur Sättigung concentrirt, so verursacht das Jod darin eine violette Färbung. Setzt man zu einer mässig verdünnten Lösung einen solchen Ueberschuss von Jod, dass dadurch eine dunkel rothbraune Farbe entsteht, und stellt man sie offen an die Luft, so geht die Farbe immer mehr in's Violette über, und bei hinreichender Concentration tritt eine prächtige rein blaue Farbe ein. Fügt man alsdann Wasser hinzu, so erscheint die violette Farbe wieder, geht aber bald in eine rein rothe über. Anstatt die rothe Flüssigkeit durch Verdunsten zu concentriren, kann man zur Hervorrufung derselben Färbung auch ein sehr hygroskopisches Neutralsalz, z. B. trocknes Chlorcalcium, hinzusetzen. Ueberlässt man diese Solution 24 Stunden lang sich selbst, so entsteht ein blauschwarzer Absatz, der so viel Cohäsion erlangt hat, dass er der lösenden Wirkung des kalten Wassers widersteht. Giesst man die darüber stehende Flüssigkeit ab, und setzt neuerdings Wasser hinzu, so löst er sich scheinbar darin, geht auch mit durchs Filter, setzt sich aber neuerdings bald wieder daraus ab. Das sind ganz die Eigenschaften des jodirten Amylogens. Der Unterschied zwischen diesen beiden Absätzen zeigt sich indessen beim Erwärmen. Beim ersten nemlich verschwindet die blaue Farbe der Flüssigkeit, worin er suspendirt ist, in der Wärme, und nach dem Erkalten tritt eine rothe Farbe ein, welche durch einen Ueberschuss von Jod nicht modificirt wird. Beim zweiten hingegen kommt nach dem Erkalten die blaue Farbe wieder zum Vorschein.

In dem löslichen Stärkmehl ist die Cohäsion ganz vorübergehend, schon gelinde Wärme zerstört sie, und mit Jod nimmt es die Farbe an, welche ihm angehört, wenn es sich in verdünnter Lösung befindet. Während im Amylogen die Cohäsion dem kochenden Wasser Widerstand leistet, bleiben, wie wir gesehen haben, die Molecüle vereinigt, wodurch das Beharren der mit Jod erzeugten blauen Farbe bedingt wird.

Die Körner des löslichen Stärkmehls nehmen durch wenig Jod keine Färbung an; wenn man sie aber in einem Mörser mit Jod und ein wenig Wasser zusammenreibt, so erhält man eine schöne blaue Masse. Die natürlichen Stärkekörner verhalten sich bekanntlich ebenso; um sie blau zu färben, muss man sie mit einem Ueberschuss von Jod zusammenbringen.

Einwirkung der Diastase. Die Diastase verschliesst das lösliche Stärkmehl ebenso wie das natürliche, aber viel leichter und vollständiger. Schon im Jahre 1860 (Annal. de Chim. et de Physique, LV. 203) habe ich zu zeigen gesucht, dass die Umwandlung des Stärkmehls in Dextrin und Glykose als eine Spaltung des Moleküls und nicht als eine mit Wasseraufnahme verbundene isomerische Umbildung betrachtet werden müsse. Ich stützte mich dabei auf die Thatsache, dass beim Lösen des Stärkmehls vermittelst der Diastase die Zuckerbildung in dem Augenblick aufhört, wo die Flüssigkeit sich nicht mehr durch Jod färbt. Damals glaubte ich, dass der Stillstandspunkt mit dem Verschwinden der Färbung durch Jod zusammenfalle, und dass in diesem Momente das Stärkmehl den dritten Theil des Zuckers, welchen es liefern konnte, gegeben hatte.

Seitdem habe ich gefunden, dass die Sache sich nicht ganz so verhält. Wenn man Stärkmehl mit Wasser bis auf 70° erwärmt, bevor man die Diastase hinzufügt, so verschwindet die Reaction mit Jod in dem Augenblicke, wo die Zuckerbildung bis zu einem Viertel vorgeschritten ist.

Dieselbe Beobachtung hat Schwarzer gemacht. (Bullet. de la Soc. chim., XIV. 400). Aber die Einwirkung der Diastase bleibt nicht dabei stehen, sondern schreitet fort, bis die Zuckerbildung die Hälfte erreicht hat. Payen fand 51 Proc., Schultz und Märker 51,7 Proc. Zucker als Maximum (Bullet. XIX. 171).

Mein Irrthum rührte offenbar von der Structur des Stärkekorns her, wovon die eine Schicht der Diastase mehr widersteht als die andere.

Mit dem löslichen Stärkmehl bekommt man ebenfalls die Hälfte Zucker nicht mehr, wenn man auch einen grossen Ueberschuss von Diastase anwendet.\*)

## B. Monatsbericht.

#### Gallium, ein neues Metall.

Vor wenigen Monaten hat Lecoq De Boisboudran der Pariser Akademie die Mittheilung gemacht, dass er in einer Zinkblende aus den Minen von Pierrefitte in den Pyrenäen ein neues Metall gefunden zu haben glaube, für welches er den Namen Gallium vorschlage. Dasselbe sei in sehr geringer Menge jener Blende beigemengt und sehr schwierig vom Zink getrennt zu erhalten, doch werde es beim Fällen beider mit Schwefelammonium zuerst niedergeschlagen und auch aus einer chlorwasserstoffsauren oder schwefelsauren Lösung durch Zink metallisch gefällt. Sein spectroscopisches Kennzeichen bestehe in einer schmalen violetten Linie bei 417 und in einer zweiten sehr schwachen bei 404. Diese Linien wurden sichtbar unter der Wirkung eines electrischen Funkens mittlerer Länge auf einige Tropfen einer Lösung von Chlorzink, worin der neue Körper concentrirt war. Wie man sieht, sind die Angaben noch ziemlich vag und der Bestätigung bedürftig. (Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Serie. Tome XXII. pag. 344.). Dr. G. V.

<sup>\*)</sup> Zur Darstellung einer wirksamen Diastase habe ich das Verfahren von Payen und Persoz etwas abgeändert. Ich menge 1 Theil gepulvertes Gerstenmalz mit 2 Theilen Wasser, colire nach einer Stunde, setze zu der Flüssigkeit ein gleiches Volum Weingeist von 86 Proc., filtrire, lasse den dabei erhaltenen voluminösen Niederschlag unberücksichtigt, setze zu dem Filtrate ein gleiches Volum desselben Weingeists, sammle diesen zweiten verhältnissmässig geringen Niederschlag auf einem Filter, und trockne ihn mit demselben bei ganz gelinder Wärme. Man erhält so ein sehr wirksames und haltbares Diastase-Papier.

## Flüssige Kohlensäure als Feuerlöschungsmittel.

Barber schlägt vor, die flüssige Kohlensäure an Bord der Schiffe zu nehmen, um entstehende Feuerbrünste zu löschen. Die Flaschen, welche an 100 Pfund dieses flüssigen Gases enthalten und an einem geeigneten Platz des Decks aufgestellt sind, werden, durch eine Hauptröhre, welche dem Schiffe entlang angebracht ist und von welcher die nöthigen Zweigröhren abgehen, mit jedem Schiffsraum verbunden. Ist Feuer ausgebrochen, so wird die Kohlensäure durch Oeffnen des entsprechenden Zweig- und Haupt-Hahns der Röhren, durch den Druck, unter welchem sie in der flüssigen Form in der Flasche ist, sofort nach diesem Raum geleitet. In Gasform übergegangen, verdrängt sie durch ihre 11/2 grössere spec. Dichtigkeit die atmosphärische Luft, und ruft durch die Ausdehnung zugleich eine ausserordentliche Kälte hervor, so dass kein Brennen möglich ist. Die flüssige CO2 kann unverändert in den Flaschen lange Zeit aufbewahrt werden. 50 Pfund werden per Stunde, das Pfund 50 Cent. kostend, in einem entsprechenden Apparat gewonnen und in Stahlflaschen, welche 3' lang und 1' im Durchmesser haben, wenig über 300 Pfund wiegen und oft einen Druck von 2000 Pfund auf 1 

"aushalten, aufgenommen. Die Details über den Apparat selbst und über die Anfertigung der Flaschen wird Hill nächstens geben. (The americain Chemist. Nr. 59. May 1875. p. 395.). Bl.

#### Zur Verhütung der Kesselsteinbildung.

Das hierzu von de Haën vorgeschlagene Mittel (Kalk und Chlorbaryum) ist nach Protzen nicht immer von befriedigendem Erfolge begleitet; dagegen wurde durch Einlegen eines Stücks Zink in den Kessel ein überraschendes Resultat erzielt, indem sich nie eine Spur Kesselstein mehr absetzte. Die Wirkung des Zinks ist auf die Weise zu erklären, dass dasselbe als electropositiveres Metall durch den gebildeten galvanischen Strom oxydirt wird, dagegen das Eisen des Kessels vor Oxydation und Zerstörung schützt, und die mineralischen Bestandtheile des Wassers sich nicht in Form von Kesselstein auf der intact gebliebenen Kesselwand ablagern, sondern als feiner leicht zu entfernender Schlamm abgeschieden werden. (Industrieblätter 1875. No. 16. S. 146.). W.

#### Cyankalium vortheilhaft zu gewinnen,

müssen nach Loughlin das Ferrocyankalium sowohl als das reine kohlensaure Kali vollständig trocken sein. Ist eines oder das andere oder beide unvollständig getrocknet, so kann ein Verlust von 3—12% KCy eintreten.

Je rascher ausserdem das KCy gemacht wird, desto reicher ist das gewonnene Product an KCy. Aus diesem Grunde wird die Mischung der beiden ausgetrockneten Salze erst dann in den Tiegel gethan, wenn er rothglühend geworden ist. Enthält das KO, CO<sup>2</sup> etwas KO, SO<sup>3</sup>, so muss dieses vorher entfernt werden, wenn kein Verlust eintreten und das erhaltene KCy je nach Menge des KO, SO<sup>3</sup> keinen Stich ins röthlichbraune haben soll.

Reines KCy wird aus dem rohen Product durch Behandlung mit CS<sup>2</sup> erhalten, worin es allein löslich ist und nach freiwilligem Verdunsten desselben als eine krystallinische Masse zurückbleibt. Sie zerfliesst unter Aushauchen von CyH und enthält 97 — 99,2 % KCy. (The american Chemist. No. 59. May 1875. p. 396.). Bl.

#### Reines kohlensaures Natron.

Zur Darstellung dienten Lawrence Smith das Sodasalz des Handels, das durch Wasser von dem anhängenden Staube befreit wurde und käufliche Oxalsäure. 63 g. Oxalsäure und 143 g. Sodasalz wurden in der Hitze in zusammen 200 C.C. destillirten Wasser gelöst, wenn nöthig filtrirt; zu der erkalteten Sodalösung wird die Säurelösung noch so warm gegeben, dass sie nicht krystallisirt, portionenweise unter Umrühren. Von einem kleinen Ueberschuss an Soda wird die Mischung noch alkalisch reagiren. Das oxalsaure Natron wird zum grössten Theile bald niederfallen. Nach vollständiger Erkaltung wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen, unter Zusatz von etwas destillirtem Wasser die Krystallkruste aufgebrochen, auf ein Filter über einen Bunsen'schen Aspirator gebracht, mit etwa einen halben Liter destillirten Wasser ausgewaschen und trocknen gelassen. Das Salz kann so in einem Glase aufbewahrt werden; die Ausbeute an trockenen Oxalat ist 30 g. Um es in Carbonat zu verwandeln, wird es nach und nach in eine Platinschale auf einer Bunsen'schen Lampe gebracht und bis zum Schmelzen erhitzt; die Ausbeute ist etwa 23 g. Es wird in Wasser gelöst, filtrirt, zur Trockne verdampft, über freier Flamme völlig entwässert und, während es noch heiss ist, durch Rühren gekörnt. Man kann auch mit gutem Erfolge die doppelte und vierfache Menge des oben Angegebenen in Arbeit nehmen. Dieses kohlensaure Natron ist völlig frei von Chlor, Schwefelsäure, Kieselerde oder sonstigen Verunreinigungen, die bei seinem Gebrauche in der Analyse stören könnten.

#### Reines kohlensaures Kali.

Vielleicht enthält dies nach der hier angegebenen Methode noch eine Spur Salpeter. Man geht von durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigtem Salpeter aus einerseits, andererseits nimmt man zwei- bis dreimal umkrystallisirte Oxalsäure. 50 g. reiner Salpeter und 100 g. Oxalsäure werden in eine Platinschale gebracht, eine kleine Menge Wasser wird zugefügt und über einer Gaslampe erhitzt. Bevor das Gemenge völlig trocken ist, wird eine zweite Portion Wasser zugesetzt und nun bis zur Trockne erhitzt, zu welcher Zeit fast alle Salpetersäure des Salpeters ausgetrieben sein wird. Durch Erhitzen bis zur Rothgluth und zeitweiliges Rühren mit einem Eisendraht wird das oxalsaure Kali in kohlensaures verwandelt. Die trockne Masse wird gelöst, filtrirt, getrocknet, über der Flamme granulirt und enthält vielleicht noch eine Spur Salpeter, was aber bei dem gewöhnlichen Gebrauche des kohlensauren Kalis als Schmelzmittel von keiner Bedeutung ist. Zu diesem Zweck mischt Smith gewöhnlich gleiche Theile von kohlensaurem Natron mit kohlensaurem Kali.

#### Absoluter Alkohol.

Wie dieser im Handel vorkommt, zeigt er selten mehr als 98 bis 99 Proc. Bei Darstellung in unsern Laboratorien ist die gewöhnliche Methode, dass man starken Alkohol auf Kalk giesst, bis die Kalkstücke bedeckt sind. Man erhält hierbei einen dicken Brei, von welchem der Alkohol nur langsam abdestillirt und viel Verlust eintritt, weil die Hitze den Brei nur schwer durchdringt. Wendet man nur so viel Kalk an, als nöthig ist, das Wasser zu entziehen, so ist das vermieden. Nimmt man z. B. 1 Liter Alkohol von 94 Proc., so enthält dieser 60 g. Wasser, fügt man 120 g. frischen, gutgebrannten Kalk hinzu, die zur Verwandlung in Hydrat 40 g. Wasser verlangen, so erhält man nach der gehörigen Zeit Alkohol von 98 Proc.

Smith schafft sich seinen Alkohol von 98 bis 100 Proc. in folgender Weise: Er hat in seinem Laboratorium 3 oder 4 Zweiliterflaschen; in jede wird 1½ Liter Alkohol von 94 Proc. gebracht, der stärkste Alkohol des Handels, dazu kommen 180 g. frisch gebrannter Kalk bester Qualität in grobem Pulver. Die Flaschen werden bei Seite gestellt und ab und zu umgeschüttelt. Je öfter dies geschieht, um so schneller geht die Reaction vor sich. Eine Woche bis 10 Tage genügen, das Kalkhydrat setzt sich in wenigen Tagen ab, zwei Drittel des Alkohols können mit einem Heber abgezogen werden, zeigen 98 Proc. und geben nach dem Filtriren, 50 C.C. eingedampft, nur geringe Spuren von Kalk, weniger als ½ Millig. Doch kann leicht auch aus dem Wasserbade destillirt werden. Die Destillation des in der Flasche befindlichen Kalkbreis giebt Alkohol von ½ Proc. höherem Gehalt.

Wird Alkohol von 100 Proc. verlangt, so bringt man den abgehobenen oder abdestillirten Alkohol in eine Retorte, fügt für jedes Liter 120 g. grobes Kalkpulver hinzu, setzt einen umgekehrten Lie big'schen Kühler an, so dass der verdichtete Alkohol immer wieder zurückfliesst und erhält so  $1^{1}/_{2}$  bis 2 Stunden. Dann wird der bei richtig stehendem Kühler abdestillirte Alkohol 100 Proc. zeigen. (Am. Chemist. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 31 seq.).

## Prüfung von Verzinnungen.

Fordos wendet ein recht practisches Verfahren an, um einen etwaigen Bleigehalt der Verzinnungen von Gefässen nachzuweisen, ohne desshalb Letztere beschädigen oder ausser Gebrauch setzen zu müssen. Nach seiner Angabe bringt man mit Hülfe eines Glasstäbchens eine kleine Menge reiner Salpetersäure auf eine womöglich nicht zu dünne Stelle der Verzinnung, nachdem man diese zuvor sorgfältig von einer etwaigen vom Gebrauch herrührenden Fettschicht gereinigt hat. Die Einwirkung der Salpetersäure, welche in einer Bildung von Zinnoxyd und salpetersaurem Blei besteht, wird nach Verlauf einiger Minuten durch gelindes Erwärmen befördert und zu Ende geführt, worauf man erkalten lässt. An der betupften Stelle zeigt sich jetzt ein weisser, pulveriger Fleck, welcher nur aus Zinnoxyd besteht, wenn die Verzinnung mit reinem Metall bewerkstelligt war, im anderen Falle dagegen auch Bleinitrat enthält. Die Anwesenheit des

Letzteren verräth sich sofort, wenn man auf den weissen Fleck ein Tröpfehen einer fünfprocentigen Jodkaliumlösung bringt durch die gelbe Farbe des entstehenden Jodbleis, welche bei einem Gehalte des Zinns von einem Procent Blei schon vollkommen deutlich, bei grösserem Bleigehalte natürlich noch intensiver ist. Der einzige Nachtheil dieser Probe scheint in ihrer zu grossen Empfindlichkeit zu liegen, da ein leichter gelblicher Ton beim Betupfen mit Jodkalium schon dann entsteht, wenn das Zinn so minimale Mengen von Blei enthält, dass dieselben zu einer Beanstandung der technischen Verwendung des betreffenden Zinns nicht mehr berechtigen. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XIX, pag. 394.).

#### Schminken.

Statt der zahlreichen, oft giftigen Schminken haben nach Hans M. Wilder die Apotheker in Kopenhagen folgende angenommen:

Weisse Schminke.

Zinkoxyd 30 g. Weisse Stärke 250 " Rosenöl 3 Tropfen.

Rothe Schminke.

Karmin 1 g. Kohlensaure Magnesia 4 "

#### Alkoholprobe.

Um annähernd die Stärke kleiner Mengen Alkohol zu bestimmen, empfiehlt Prof. Barford in Kopenhagen schmale Streifen von Filtrirpapier mit dem Alkohol zu tränken und anzuzünden. Wenn nach dem Abbrennen des Alkohols der Papierstreifen schnell wieder Feuer fängt, muss der Alkohol über 80 procentig sein; entzündet das Papier sich schwer, so kann man 75 bis 80 Procent annehmen; entzündet es sich gar nicht, dann kann der Alkohol nicht stärker als 73 bis 75 Procent gewesen sein. Die Bedeutung dieser Proben ist sehr einfach: Der geringe Gehalt an Wasser in starkem Alkohol verdunstet während des Brennens und lässt das Papier trocken zurück; schwacher Alkohol, mit viel Wasser also, lässt es feucht zurück, so dass es nur schwer oder gar nicht

sich entzünden wird. Es kann so die Stärke von 5 Tropfen Alkohol geprüft werden. (American Journal of Pharmacy, Vol. XL VII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 7.). R.

## Xanthogensaures Kalium als Mittel gegen Phylloxera.

In Verfolg ihrer früheren Mittheilung berichten Ph. Zöller und E. A. Grete weiter. Zunächst machten sie die interessante Entdeckung, dass bei der Darstellung der Xanthogenate die Anwendung geschmolzenen Kalis nicht nothwendig ist. Schüttelt man nemlich conc. Kalilauge mit Amylalkohol (das Verhalten der übrigen Alkohole ist gleich) und mischt Schwefelkohlenstoff hinzu, so erhält man sofort das feste, fast trockne Amylxanthogenat in der verwendbarsten Form. Das Salz löst sich mit Leichtigkeit in H2 Q und entwickelt für sich oder besser mit Superphosphat dem Boden einverleibt bei Zutritt von Feuchtigkeit CS2.

Das Kaliumsulfocarbonat ist in reinem, festen Zustande ausserordentlich schwierig darzustellen und bedeutend theurer, während bei Anwendung des Amylalkohols sich der Preis auf etwa 60 Rmk. pro 50 Kg. stellen würde. Reiner CS2 tödtet aber, in künstlich angelegten und dann verstopften Bohrlöchern angewandt, nicht nur die Phylloxera, sondern auch die Rebe - nach Prof. Köhlers Versuchen. Es kam darauf an, den CS<sup>2</sup> in solche Form zu bringen, dass er sich bei grösstmöglichster Vertheilung im Boden in einer Stärke entwickelt, dass er den Reben nicht schadet aber die Phylloxera sicher tödtet. Diese Bedingungen erfüllen das Sulfocarbonat von Dumas und diese Xanthogenate. Ersteres enthält aber das Material zu einer reichlichen H2S Entwickelung, wesshalb seine Anwendung nur in kleinen Portionen und mit grosser Vorsicht geschehen darf. Dann kann es - der Herstellung und des Preises halber - nur in Lösung in den Handel kommen, was für diesen und die Anwendung unpraktisch und störend ist. Das Amylxanthogensaure Kalium ist demnach dem Kaliumsulfocarbonat vorzuziehen. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 955. S. d. Arch. d. Pharm. Bd. 7. S. 559.). C. J.

#### Antireblauspatente.

Als Curiosum und als bezeichnend zugleich für den verheerenden Fortschritt der Reblaus und die Entwicklung des Patentwesens in Frankreich erwähnen wir, dass im Jahre 1874 über 100 Patente genommen wurden auf Mittel und Verfahren, die Reblaus unschädlich zu machen: hierbei sind die Insecten tödtenden Kunstdünger mit in Anschlag gebracht. (Monit. scientif. Octobre 1875, 887.).

#### Nachweis von Mineralsäuren im Essig.

Eine prompte Methode der Entdeckung von Mineralsäuren im Essig hat Witz auf die Thatsache gegründet, dass das Methylanilinviolett durch Essigsäure keine Farbyeränderung erfährt, während die geringste Spur einer freien Mineralsäure seine Farbe sofort in Blaugrün verwandelt. Auch das quantitative Verhältniss der Essigsäure zur Mineralsäure lässt sich in einem solchen Essig ermitteln, wenn man mit Hilfe titrirter Natronlauge erstens den Punkt bestimmt, bei welchem die Reaction auf Methylviolett aufhört und zweitens denjenigen, bei welchem die Reaction auf blaues Lackmuspapier verschwindet. Die zwischen beiden Punkten zugesetzte Menge Normalnatronlauge entspricht alsdann dem Gehalte an reiner Essigsäure. (The Chicago Pharmacist. Vol. VIII. No. 9. pag. 268. Sept. 1875. Vergleiche Arch. d. Pharm. Bd. 208. S. 193. 1876.). Dr. G. V.

#### Arbutin in Kalmia latifolia Lin.

fand George W. Kennedy. Die Pflanze hat ihren Namen von dem berühmten schwedischen Botaniker Peter Kalm. Sie führt auch die Namen Calicobusch, Berglorbeer, Löffelholz, letztere weil die Indianer aus ihrem Holze Löffel schnitzen. Es ist ein immergrüner Busch, der häufig wächst von Maine bis Ohio und Kuntucky an Hügeln und Bergen auf feuchtem Boden. Die Blätter sind wechselständig, an beiden Seiten hellgrün, eiförmig lanzettlich oder elliptisch, an den Enden konisch, zähe. Je nach dem Standorte wird er 11/3 bis 7 Meter hoch. Das Arbutin wurde nach der Methode von Kawalier dargestellt. Die erhaltenen Krystalle, in Lösung mit Ammoniak nach Angabe von Jungmann alkalisch gemacht, gaben mit Phosphormolybdänsäure die für Arbutin characteristische schöne blaue Farbe. Kalmia latifolia enthält nicht so viel Arbutin als Uva ursi. Obgleich die Methode von Kawalier in Bezug auf Extraction einfach ist, so thut man doch gut, statt Bleizucker den Bleiessig anzuwenden, wodurch Gummi und Farbstoffe besser entfernt werden. Neben Arbutin wurden Gummi, Gerbsäure, Kalk und Eisen gefunden. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 5. seq.).

#### Ueber das Sandelholz.

Das im Handel vorkommende Sandelholz kommt von verschiedenen Arten der Gattung Santalum, die Species Santalum album lieferte aber lange Zeit hindurch das meiste. Wegen seiner Dichtigkeit und Festigkeit dient es vorzüglich zur feinen Möbeltischlerei und zur Ornamentik; es besitzt aber auch einen sehr angenehmen Geruch, dessen Ursache ein ätherisches Oel ist, das bei den Indiern schon lange als Parfüm dient. Mit dem Holze selbst räuchert man in den chinesischen Tempeln.

Nach und nach entdeckte man Sandelbäume auch massenhaft auf den Südseeinseln, und zwar in neuen Arten, und gegenwärtig kennt man etwa 10 Species, welche über Ostindien, Australien und Oceanien verbreitet sind.

Die indischen Arten sind Santalum album und S. myrtifolium. Die erste Art ist ein mässiger, 20—25 Fuss hoher Baum, der an der Küste von Wynaad und im Reiche Mysore vorkommt, und dessen Holz besonders von Madras ausgeführt wird. Er ist übrigens auch einheimisch auf den Inseln Sandal, Timor, Rotti, Savii, Sumba, Bali und Ost-Java, wo er den trocknen Boden der niederen Regionen liebt. Das Holz, welches dem Buchsbaum in Farbe und Textur ähnelt, ist ein von den Chinesen sehr gesuchter Handelsartikel, denn sie fertigen aus den Sägespähnen Kasten verschiedener Form, welche als Räucherkerzen dienen. In Europa wendet man es hauptsächlich in der Holzschneidekunst und Drechslerei an.

Die australischen Sandel-Arten sind Santalum lanceolatum, oblongatum, obtusifolium, ovatum, venosum. Sie sind im Westen dieses Erdtheils und in Queensland einheimisch. Im Geruche stehen sie den anderswo vorkommenden Bäumen nach.

Es ist übrigens nur der von Rinde und Splint befreite, mittlere Theil des Stammes, aus welchem das in den Handel gelangende wohlriechende Sandelholz besteht. Ueber die Qualität entscheidet die Intensität des Geruches. Die alten Bäume liefern das beste Holz, und je näher dieses der Wurzel ist, um so mehr wird es geschätzt.

Dünne Schnitzel des Holzes zwischen Kleidungsstücke oder naturhistorische Gegenstände gelegt, halten jede Art von Ungeziefer ab.

Das sogenannte Bastard-Sandelholz Australiens, welches von Erimophila Mitchelii kommt, schützt, zu Fournituren verwendet, die Möbel vor Insekten-Angriff.

Santalum austro-cale donicum auf Neu-Caledonien übertrifft alle übrigen Arten an Stärke und Feinheit des Geruchs, ist aber leider grösstentheils ausgerottet.

Die Südsee-Arten sind Santalum ellipticum und S. Freycinetianum; sie kommen besonders auf den Sandwich-Inseln (Tahiti etc.) vor.

Das Holz von Myoporum tenuifolium, welches mitunter dem Sandelholz untergeschoben wird, riecht frisch sehr angenehm, verliert diese Eigenschaft aber beim Aufbewahren. (The American Garden. — The Pharmacist, 1875. No. 1. pag. 12.).

#### Vanillinsäure.

Bekanntlich zeigten vor einiger Zeit die Herren Ferd. Tiemann und W. Haarmann, dass das im Cambialsafte der Coniferen vorkommende Glucosid, Coniferin C16 H22 O8 bei der Einwirkung von Emulsin unter Wasseraufnahme in Traubenzucker und ein krystallisirtes Spaltungsproduct C<sup>10</sup> H<sup>12</sup> O<sup>3</sup> zerfällt, und dass bei fortgesetztem allmähligem Abbau des Coniferinmoleculs nacheinander Vanillin C8 H8 Q3 und Protocatechusäurealdehyd entstehen. Das Vanillin wird durch verdünnte HCl, die man bei 160-170° einige Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre einwirken lässt, geradeauf in Chlormethyl und Protocatechusäurealdehyd zerlegt. Versuche, die Ferd. Tiemann anstellte, um das Vanillin, welches seiner Aldehydnatur gemäss ein nur wenig stabiler Körper ist, durch Oxydation direct in die voraussichtlich beständigere Vanillinsäure überzuführen, scheiterten. Dagegen gelang ihm die Darstellung dieser Säure aus dem Coniferin nach folgender Methode. Man versetzt eine erwärmte Lösung von 1 Thl. Coniferin in 30-40 Th. Wasser mit einer Lösung von 2-3 Th. Kaliumpermanganat in 60-90 Th. H2O, filtrirt von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat ab, dampft auf etwa ein Fünftel ein und säuert mit H2 SO+ an. Die

angesäuerte Lösung erhält man 20-30 Minuten auf einer Temperatur von  $60-70^{\circ}$ , lässt erkalten und schüttelt mit Aether. Beim Verdampfen des Aethers bleibt die Säure als blättrig-krystallinische Masse zurück und krystallisirt aus heissem Wasser in durchscheinenden, glänzend weissen Nadeln. Die Säure hat die Formel  $\mathbb{C}^8$  H $^8$   $\mathbb{O}^4$ , besitzt einen schwachen Vanillegeruch und schmilzt bei  $211-212^{\circ}$ . (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 509.).

#### Das Carapaöl.

Dieses Oel stammt von einem Baume der Familie Meliaceen, wovon im südlichen Frankreich eine einzige Species acclimatisirt und unter dem Namen Melia azedarach bekannt geworden ist. Der Carapa wächst in Guyane und besonders in dem Districte Cachipour, wo er grosse Wälder bildet. Die Saamenernte ist 2 mal jährlich; die erste, welche vom Februar bis Ende Juni stattfindet, ist die beste, die zweite im September und October ist geringer. Die Saamen fallen von selbst von den Bäumen und dienen einem weissen Wurm zur Nahrung, wenn sie nicht sofort gesammelt werden. Sie enthalten 35 % Oel, welches zur Seifenfabrikation und zur Beleuchtung sehr vortheilhaft angewandt werden könnte. (Repert. de Pharmacie. Tome II. Décembre 1874. p. 734.).

#### Bestandtheile des Lärchenschwamms.

Da schon lange keine Analyse des Polyporus officinalis, Fries, mehr ausgeführt worden, so hat G. Fleury kürzlich eine solche in der Weise unternommen, dass er den Lärchenschwamm successive mit Aether, Alkohol, kaltem, kochendem, angesäuertem und alkalischem Wasser auszog. Die gewonnenen Resultate stellt er wie folgt zusammen:

Wasser	9,200
In Aether lösliches Harz und Agaricussäure	60,584
Anderes Harz mit Magnesiasulfat	7,282
Harzige Materie mit Kalk und Magnesiasalzen	2,514
Stickstoffhaltiger Stoff mit vorwaltenden Salzen	1,900
Oxalate, Malate & Phosphate von Fe, Mg und Ca	1,058
In Pottasche löslicher stickstoffhaltiger Körper	7,776
Unlöslicher Rückstand von Fungin	9,686
_	100.000

(Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XIX. p. 279.). Dr. G. V.

#### Krappfarbstoffe.

A. Rosenstiehl hat über die Krappfarbstoffe als Re-

sultat eingehender Arbeiten folgendes festgestellt.

1) Aus Wurzel dargestelltes Alizarin lässt sich von dem beigemengten Purpurin dadurch trennen, dass man Letzteres durch fortgesetztes Ueberhitzen mit schwach alkalischem Wasser zerstört. Reines Alizarin giebt mit Eisenoxyd eine violette, mit Thonerde eine rothe Farbe.

2) Das Pseudopurpurin spielt wegen der geringen Haltbarkeit seiner Farben für sich zwar keine Rolle in der Färberei, geht aber sehr leicht in Purpurin und Purpurinhydrat über, muss also als Erzeuger dieser beiden wichtigen Farb-

stoffe betrachtet werden.

3) Das Purpurin färbt die Beizen in destillirtem Wasser, noch besser bei Anwesenheit von 1 Aeq. Kalk, dessen Ueberschuss zu vermeiden ist. Durch kochendes Wasser gehen

seine Farben in die des Purpurinhydrats über.

4) Alizarin allein und mit Purpurin gemischt giebt Violett, in letzterem Falle jedoch nur dann, wenn der grössere Theil des Purpurin mit Hilfe von Kalksalzen eliminirt wurde. (Annal. de Chim. et de Physique. V. Serie. Tome IV. pag. 311.).

Dr. G. V.

#### Zuckerrüben.

Thre durch Anwendung eines synthetisch hergestellten Bodens gewonnenen Erfahrungen über den Einfluss der Bodenzusammensetzung auf Entwicklung und Bestandtheile der Zuckerrüben fassen Fremy und Dehérain in Folgendem zusammen. Die Zuckerrüben können sich in einem gänzlich humusfreien Boden völlig normal entwickeln, wenn sie regelmässig mit einem Stickstoff, Phosphorsäure, Kalk und Pottasche enthaltenden Dünger versehen und begossen werden. Die Form, unter welcher der Stickstoff zugeführt wird, ist gleichgiltig; salpetersaures Kali oder Natron, schwefelsaures Ammoniak oder stickstoffhaltige organische Materien wirken gleichmässig.

Zuckerrüben, welche auf völlig indifferentem und nur als mechanische Unterlage dienendem Boden gezogen und nur mit passend gewählten chemischen Stoffen gedüngt werden, können bis zu 18% Zucker enthalten. Mag der Boden aus reiner Kieselerde, Kalkerde, oder aus einer Mischung dieser beiden mit Thonerde bestehen, so wird dadurch an dem Resultat nichts geändert. Die im letzten Jahre ge-

machten Beobachtungen stellen fest, dass die zuckerreichen Rüben arm an Albuminkörpern sind, während die an Proteinstoffen reichen Rüben wenig Zucker enthalten. Es ist also sehr wichtig zur Erzielung günstiger Kulturergebnisse, darauf zu sehen, dass der Boden kein Uebermass von stickstoffhaltigem Dünger enthalte. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Serie. Tome XXI. pag. 449.). Dr. G. V.

# Beziehungen der Aschenbestandtheile zur Pflanzendüngung.

Anlässlich einer Reihe von Versuchen über den Einfluss bestimmter Düngersalze auf den Salzgehalt der Zuckerrüben constatirte E. Peligot verschiedene, wie es scheint ganz allgemein gültige Thatsachen, welche sich auf die Rolle jener

Salze bei der Ernährung der Pflanzen beziehen.

Während nemlich die angewendeten salpetersauren Alkalien und zwar speciell das salpetersaure Natron wegen seiner Begünstigung fauliger Gährung des Rübensaftes zum grossen Missbehagen der Zuckerfabrikanten, als solche unverändert in Blättern und Wurzeln der Zuckerrübe wieder auftreten, und während auch für die Chloride und Sulfate der Alkalien das Gleiche gilt, jedoch mit der Einschränkung, dass durch Chlornatriumdüngung der Chlorkalium gehalt der Asche steigt, verhält es sich mit dem phosphorsauren Kalk ganz anders. Hier begegnen wir nemlich der überraschenden Thatsache, dass Rübenpflanzen, welche mit einer überreichen Menge dieses die Fruchtbarkeit eines Bodens so sehr erhöhenden Salzes gedüngt worden sind, im Vergleich mit nebenan aber ohne dieses Düngungsmittel gezogenen Pflanzen nicht mehr Phosphorsäure, ja sogar weniger Kalk, dagegen mehr Alkalisalze enthalten. Allerdings ist Entwicklung jener ungedüngten Zuckerrüben eine etwas kümmerliche geblieben, während die gedüngten üppig gediehen, so dass schliesslich ein Gehalt des Bodens an überschüssigem Kalkphosphat die Erzielung reicher Ernten zum Resultat hat.

Diese Thatsache findet ihre Erklärung in der Annahme einer Zersetzung des phosphorsauren Kalks durch die Einwirkung der Alkali- und Magnesiasalze, von denen ja jede fruchtbare Erde eine für die Bedürfnisse des Pflanzenlebens hinreichende Menge enthält. Bei dieser Zersetzung würden phosphorsaures Kali und phosphorsaure Ammoniakmagnesia entstehen, diese zwei für alles organische Leben so hoch-

wichtigen Verbindungen. Bei der Pflanze sind dieselben bekanntlich unentbehrlich für die Entstehung des Saamens, also für die Erhaltung der Art, wie denn ja die Asche der Saamen beinahe ausschliesslich die l'hosphate des Kalis und

der Magnesia enthält.

Ein ähnliches Verhalten, wie der phosphorsaure Kalk, zeigt ein zweites, auch als Düngemittel für Pflanzen anderer Art benütztes Kalksalz: der Gyps. Boussingault hat die Asche von Kleepflanzen, welche theils auf mit Gyps gedüngtem, theils auf anderem Boden gezogen waren, einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Sowohl die vorhandenen Mengen von Schwefelsäure, als auch die von Kalk zeigten keine nennenswerthe Abweichung, dagegen war die Asche des mit Gyps gedüngten Klee's viel reicher an Kalisalzen. Bis heute noch nicht erklart, bietet diese Erscheinung eine auffallende Analogie mit vorerwähntem Einfluss des Kalkphosphats. (Annales de Chimie et de Physique. V. Serie. Tome V. pag. 128.).

## Pulverisirung des Mineraldüngers.

Von der Auffassung ausgehend, dass in der Landwirth schaft wie in der Industrie die Hauptaufgabe darin bestehe, aus einem Minimum von Kraftaufwand in der kürzesten Zeit ein Maximum von Nutzeffect zu erzielen, empfiehlt Menier dringend, die Aufschliessung der als Mineraldunger verwendeten Phosphate, Silicate, Gyps, Mergel u. s. w. nicht allein der Zeit und den Atmosphärilien zu überlassen, sondern solche durch vorhergehendes feinstes Pulvern zu beschleunigen, da er sich durch zahlreich angestellte genaue Versuche überzeugt hat, dass hierdurch ihre Auflösung ganz ausserordentlich beschleunigt wird. Ausser Gebrauch gesetzte Mehlund Oelmühlen können hierzu benutzt werden und die hierdurch veranlassten Ausgaben betragen bedeutend weniger als die Zinsen des Kapitals, welches in Dünger angelegt, sonst genau solange unproductiv bleibt, als Zeit zu dessen Aufschliessung durch atmosphärische Einflüsse nöthig ist, also Jahre lang. Kann diese Zeit auf irgend eine Weise abgekürzt werden, und sie kann es durch die vorgeschlagene feinste Zerkleinerung der Düngermaterialien, so wird ein entsprechender Zinsverlust vermieden. (Annales de Chimie et de Physique. V. Serie. Tome IV. pag. 291). Dr. G. V.

## Ueber die Dauer der Düngerwirkung.

Obige Auffassung findet eine gewisse Bestätigung durch ein Gutachten des als Sachverständigen beigezogenen gelehrten Oekonomen Lawes, welches derselbe in einer Entschädigungsklage eines Gutspächters wegen im Voraus verwendeten und bei Aufhebung des Pachtverhältnisses noch nicht ausgenutzten Düngers dahin abgab, dass fein pulverisirter Mineraldünger durch vier Ernten als völlig aufgebraucht betrachtet werden müsse. (Annales de Chim. et de Physique. V. Serie. Tome IV. pag. 557).

#### Guano.

Die bereits gemeldete Auffindung grossartiger Guanolager im Süden der Provinz Tarapaca ist jetzt durch den Bericht der unter Leitung des Ingenieurs Jos. Hindle ausgesendeten englischen Commission bestätigt. Dieselbe hat die Fundstellen zweimal explorirt, und sie fand die Angaben der von der hiesigen Regierung betrauten Commission unter Ingenieur Thierry durchaus wahrheitsgetreu. Die englische Commission spricht in ihrem Berichte die Ueberzeugung aus, dass Thierry's Schätzung der Mächtigkeit der Lager auf 7.5 Millionen Kubikmeter nicht zu hoch gegriffen sei. Da Guano aus den unteren Schichten in Folge seiner grösseren Dichtigkeit per Kubikmeter 11/3 Tonne wiegt, dürfte der Fund schon jetzt auf nicht weniger als 10 Millionen Tonnen zu veranschlagen sein, also ein Quantum, welches, selbst wenn deren täglich eine Schiffsladung von 300 Tonnen entnommen würde, in 100 Jahren nicht zu erschöpfen ist. Proben der verschiedenen Fundarten sind vom Professor Ramondi analysirt worden und ergaben mehr Phosphorsäure- und Ammoniaksalze als der beste Guano der Chincha-Inseln. -(Enginnering d. A. 1874, p. 293. Dinglers Polyt. J. Bd. CCXIII, 259)

## Ueber abnorme Wirkung mancher Farbstoffe auf die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten

macht H. W. Vogel folgende Notizen.

Naphtalinroth zum Bromsilber gesetzt veranlasst eine sehr kräftige Gelbempfindlichkeit und dieselbe Wirkung übt es in noch höherem Grade auf Chlorsilber aus. Anders verhält sich Fuchsin; während seine Wirkung beim Ag Br fast der des Naphtalinroths gleichkommt, veranlasst es beim Ag Cl eine nur sehr schwache Gelbempfindlichkeit, dagegen eine sehr auffällige Empfindlichkeit für Violett, wie sie bei reinem Ag Cl nicht vorhanden ist.

Morphin steigert bei Jodbromsilber nicht nur die Intensität der Wirkung von Blau und Violett, sondern erhöht auch die Empfindlichkeit für Grün. Bei Bromsilber dagegen ist von solcher günstigen Wirkung des Morphin's nichts zu spüren. Aehnlich verhält sich Pyrogallussäure; sie steigert erheblich die Lichtempfindlichkeit des Bromjodsilbers, die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers dagegen nicht. (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 95. 1875.). C. J.

## Metamorphose von Fermentzellen.

dem Streite zwischen den Monomorphisten und Heteromorphisten unter den Forschern über die Gährungsvorgänge hat der Apotheker J. Duval in Versailles neues Material beigebracht. Es gelang ihm mit Hilfe der Microphyten der Bierhefe unter Benützung sorgfältig zugerichteter Pasteur'scher Kolben sowohl Milchsäuregährung unter gleichzeitiger Bildung von Milchsäureferment hervorzurufen, als auch die Hippursäure im Harne der Herbivoren in Benzoësäure und Glycolamin umzusetzen und schliesslich mittelst desselben Alcoholferments sogar im Harne der Fleischfresser dieselbe Umsetzung zu veranlassen, welche sonst unter dem Einflusse des eigenthümlichen Schleimferments erfolgt, das man in diesem Falle zuvor durch längeres Kochen unwirksam gemacht hatte. In allen diesen Fällen hatten die Hefezellen eine verschiedene Formausbildung und Gruppirung erfahren, obgleich einerlei Aussaat angewendet worden war. (Journ. de Pharm. et de Chimic. 4. Serie. Tome XXI. pag. 25.). Dr. G. V.

## Künstlich gefärbte Rothweine.

Zu ihrer Erkennung versetzt Mellias 6 C.C. des zu prüfenden Weines mit 3/4 dieses Volums Aether, schüttelt einige Minuten und lässt dann den Aether sich wieder oben sammeln. Erscheint derselbe nun gelb und nimmt er auf Zusatz von Ammoniak eine hochrothe Farbe an, so ist der Wein mit Campecheholz behandelt gewesen.

Sieht der Aether röthlich bis violett aus und verändert Ammoniak diese Färburg nicht, so deutet das auf Färbermoos (Orseille? W.).

Verliert der rothgefärbte Aether durch Ammoniak diese Farbe, ohne in's Violette überzugehen, so ist nur Oenolin (der natürliche Farbstoff des Rothweins) vorhanden.

Verliert der rothgefärbte Aether durch Ammoniak diese Farbe, ohne dass letzteres sich färbt, so ist dem Wein Fuchsin zugesetzt.

Im Falle der wieder ausgeschiedene Aether farblos erscheint, giesst man zu einer neuen Probe des Weins sein doppeltes Volum Wasser und sein halbes Volum Ammoniak. Nimmt dadurch der Wein eine braunrothe Farbe an, so enthält er Cochenille. Färbt er sich hingegen dabei grün, so kann man annehmen, dass kein fremder Farbstoff zugegen ist. (Dingler's polytechn. Journal. Bd. CCXV. S. 384.). W.

#### Das Gefrierenlassen der Weine.

Die Weine schlechter Jahrgänge zeichnen zich aus durch eine Armuth an Alkohol, welche an und für sich schon unerwünscht ist, aber ausserdem auch zu rascherem Verderben des Weines, zu dessen sogenanntem Krankwerden Veranlassung giebt. Melsens hat versucht, den relativen Weingeistgehalt durch Gefrierenlassen des Weines mit Hilfe künstlich erzeugter Kälte zu erhöhen und dabei, entgegen den Angaben von Boussingault gefunden, dass so im Weine gebildetes Eis vollkommen frei von Weingeist ist, wenn demselben keine Flüssigkeitstheilchen mehr anhaften, was durch Ausschleudern derselben in einem Centrifugalapparat erreicht werden kann. Aus Burgunder Wein liess sich auf diesem Wege bis zu 40 % Wasser entfernen und deren Transportfähigkeit hierdurch erzielen, welche noch erhöht wird, wenn man auf die durch Gefrierenlassen bewerkstelligte Verstärkung der Weine ein Erwärmen derselben im geschlossenen Raume folgen lässt, ein Verfahren, welches in Frankreich zur Verhütung des Krankwerdens von geringen Weinen aus schlechten Jahrgängen schon länger angewendet wird, und in Verbindung mit dem Gefrierenlassen wohl geeignet erscheint, die übeln Folgen schlechter Weinjahre theilweise auszugleichen. (Annales de Chimie et de Physique. V. Serie. Tome III. pag. 527.). Dr. G. V.

#### Reinigung der Oelsäure.

Als die beste Methode, aus der käuflichen Oelsäure ein reineres, von Oxyoleinsäure und färbenden Materien möglichst freies Präparat darzustellen, empfiehlt Rice folgendes Verfahren. Man setzt eine geeignete Menge Oelsäure des Handels wiederholt einer Temperatur von 45°F. aus, und bringt den hierbei flüssig gebliebenen Antheil mit seinem gleichen Volumen einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure zusammen. Die Mischung wird unter häufigem Schütteln dem Licht ausgesetzt, bis Entfärbung eingetreten ist, und dann die Oelsäure wiederholt mit kaltem destillirtem Wasser gut ausgewaschen. Die so gewonnene Säure löst Metalloxyde leicht und vollständig, Quecksilberoxyd ohne Reduction auf. (The Pharmacist, Febr. 1875, from the Proceedings Am. Ph. Association).

#### Nachweis von Terpenthinöl oder Rosmarinöl in Maschinenölen.

Da die gewöhnliche sehr empfindliche Reaction auf Terpenthinöl in diesem Falle nicht angewendet werden kann, nemlich Bläuung von Jodkaliumstärke, - weil schon nach kurzer Zeit der Ozongehalt desselben zersetzend auf das fette Oel eingewirkt hat, und dann natürlich keine Reaction mehr hervorrufen kann - versetzt man nun nach M. Burstyn Olivenöl mit dem gleichen Volum 90 procentigen Alkohol und schüttelt tüchtig durch, so gehen neben einer ganz geringen Menge des fetten Oeles nur die vorhandenen freien Säuren in den Alkohol über. Ist jedoch in dem fraglichen Olivenöle Rosmarin - oder Terpenthinöl enthalten, so gelangen auch diese zum weitaus grössten Theile in Lösung. Nach einigen Stunden Ruhe scheidet sich die alkoholische Lösung vollkommen klar über dem Oele ab und kann weiter untersucht werden. Um das Terpenthinöl etc. von den gelösten Säuren zu trennen, unterwirft man die alkoholische Lösung einer Destillation im Wasserbade. Mit den Alkoholdämpfen gehen auch die Dämpfe des flüchtigen Oeles über, und es findet sich dessen grösste Menge namentlich in den ersten Destillationsproducten. Von den fetten Säuren und der gelösten Säure geht ins Destillat nichts über. Im Destillate befindet sich also eine rein alkoholische Lösung des flüchtigen Oeles. Versetzt man nun diese Lösung mit Wasser, so erfolgt Trübung, wenn nicht weniger als 0,1 Volumprocente des flüchtigen Oeles im Alkohol gelöst sind. Bei Gegenwart geringerer Mengen desselben tritt keine Trübung mehr ein. Giebt man aber zu einer solchen verdünnten Lösung von Terpenthinöl oder Rosmarinöl in Alkohol einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so zeigt sich in der Trennungsschicht beider Flüssigkeiten sofort eine deutlich rosenrothe Färbung, welche man am besten wahrnimmt, wenn man das Probirgläschen gegen ein Stück weisses Papier hält. Die letztere Reaction ist sehr empfindlich und ist noch entschieden wahrnehmbar, wenn die alkoholische Lösung nicht mehr als ein Zehntausendstel Terpenthinöl oder Rosmarinöl enthält. Bei Gegenwart grösserer Mengen des flüchtigen Oeles fällt die Schwefelsäure als rosenrothe Flüssigkeit zu Boden. Diese Reaction erfolgt noch deutlich, wenn das zu untersuchende fette Oel 0,05 bis 0,02 Volumprocente Terpenthinöl oder Rosmarinöl enthält. Es wird in diesem Falle jedoch die Reaction nur in den ersten Destillationsproducten von Erfolg sein. Welches von den flüchtigen Oelen vorliegt, muss durch den Geruch entschieden werden, welcher besonders deutlich hervortritt. wenn man die ersten Destillationsproducte reichlich mit Wasser versetzt. Nach Burstyn kann auch die Gegenwart anderer flüchtiger Oele im Olivenöl auf diese Weise nachgewiesen werden. (Dinglers P. J. CCXIV, p. 300.).

#### Die Verwendungen des Gen. Hibiscus.

In Frankreich richtet sich die Aufmerksamkeit namentlich auf Hibiscus esculentus als ein Material für Papierfabrication. Der Werth der Pflanze als eine Faserpflanze ist lange bekannt, ihre Heimath sind die Westindischen Inseln, in Indien ist sie schon lange naturalisirt. Ihre Schoten liefern ein Gemüse, das in England Ochro, in Frankreich Gombo, in Spanien Chimbombo, in Indien Bendikai heisst, und das den Suppen eine schleimige Consistenz verleiht. Die jungen Schoten werden grün gepflückt und wie Capern eingemacht. Die Saamen geben einen erweichenden Schleim und sind geröstet als Kaffeesurrogat empfohlen; ihre Zusammensetzung ist nach Landron:

 Wasser
 4,21

 Oel
 16,50

 Harz
 1,21

 Mineralbestandtheile
 6,38

 Unbestimmte Stoffe
 71,70.

Das Oel hat einen unangenehmen Geschmack, kann desshalb zu Küchenzwecken nicht verwandt werden, da es aber viel Stearinsäure enthält, ist es zur Seifenfabrication verwendbar. Der rückständige Oelkuchen giebt einen guten Dünger. da er 4,18 Proc. Stickstoff und 1,55 Proc. Phosphorsäure enthält. Die Gebrüder Boujon haben für Darstellung von Papier aus den Fasern der Pflanze in Frankreich ein Patent genommen und schlagen vor, die Pflanze in Algerien zu cul-Die Faser wird durch Maschinen in einem Wasserstrome ohne Bleichung dargestellt; der gewaschene und gebleichte Papierbrei giebt ein starkes, schönes Papier. Die verschiedenen Theile des Stengels und der Frucht geben an Wasser eine grosse Menge Gummischleim, den man Gombin genannt hat, und der zur Darstellung von Brustplätzchen dienen kann. Ausserdem enthält die Pflanze ein Harz, das durch Säuren und Bleichmittel roth wird. Doch kann dieser Uebelstand vermieden werden, wenn man beim Bleichprocess statt Chlorkalk schwefelsaure Thonerde anwendet. Der Stengel der Pflanze hat die Zusammensetzung:

Wasser	13,82
Gombin	19,50
Cellulose	60,75
Harz	0,93
Mineralbestandtheile	4,75
Verlust	0.25

Die Ausbeute von Cellulose in der Industrie ist etwa 66 Proc.

Von Hibiscus Abelmoschus (Abelmoschus moschatus) stammt der Moschussaamen des Handels, das Kala Kustooree der Hindus, das Hubbul mooshk der Araber, das dem Kaffee einen ganz vorzüglichen Geschmack ertheilt und desshalb in Indien eingeführt ist. Hibisous Sabdariffe ist in den meisten Gärten in Südafrica und Indien cultivirt, da die Kelche bei der Reife fleischig werden, einen angenehm säuerlichen Geschmack entwickeln und gute Fruchtgelées geben. Eine versüsste und gegohrene Abkochung dieser Kelche ist als Sauerampfergetränk viel in Gebrauch. Die Blätter dienen als Salat; die Wurzel soll purgirend wirken. Wenn die Pflanze blüht, wird sie abgeschnitten und von der Rinde eine feine, seidenartige Faser gewonnen. Aus den gleichförmigen, langen, feinen Fasern mancher Hibiscus-Arten könnten vorzügliche Taue verfertigt werden; es empfiehlt sich bei der Cultur desshalb ein enges Aussäen, damit die Pflanzen lang in die Höhe wachsen. Keine Faserpflanze sollte früher als

einen oder zwei Tage vor der Verwendung gesammelt werden, weil der eintrocknende Saft die Faser färbt, und je früher man dieselbe reinigt, um so stärker und weisser wird sie. Frisch gereinigte Fasern dürfen nicht der Sonne ausgesetzt werden, weil sie dann braun werden. Jede Pflanze ist im Blühen oder zur Zeit des Fruchttragens in grösster Kraft, giebt also auch die grösste Ausbeute an Fasern. Die Rinde von Hibiscus cannabinus ist voll von starken Fasern, welche die Bewohner der Malabarküste präpariren und zu Stricken verarbeiten. Die 2 bis 3 Meter langen Fasern sind rauh, und zeigen mehr Stärke als Feinheit. Die Blätter sind säuerlich und werden von den Eingebornen genossen. Die Rinde von Hibiscus furcatus, einer sehr stachlichen Pflanze, liefert starke, weisse Fasern, doch sind diese nicht so zähe und dauerhaft wie die von Hibiscus cannabinus. Hibiscus rosa sinensis ist ein 4 bis 5 Meter hoher Strauch, dessen Blüthen in China mit Vorliebe bei Festlichkeiten und Begräbnissen zu Guirlanden verwandt werden. Die adstringirenden Blumenblätter dienen zum Schwärzen der Schuhe, zum Schwärzen der Haare und Augenbrauen der Frauen und zugleich als Pickles. Die Blumen werden zum Färben von Spirituosen gebraucht, die auf Papier geriebenen Blumenblätter färben dieses bläulichroth, und es kann dann als Reagenspapier statt Lackmuspapier benutzt werden. Die Blätter gelten in Cochinchina für erweichend und leicht abführend; die Rinde giebt eine schöne, starke, weisse und biegsame Faser. Ebenso liefern Flachs Hibiscus elatus L. (Thespesia populnea in Korea) und Hibiscus trilobus Sev. Die Malvaceen liefern vielleicht die meiste und beste Faser. (Journ. of Applied Science. -American Journal of Pharmacy. Vol. XL VII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 120 seg.). R.

#### Ueber die Bestandtheile und Eigenschaften des Gen. Potentilla

schreibt John M. Maisch. Das Gen. Potentilla gehört zu Rosaceae-Dryadeae und umfasst hauptsächlich Kräuter neben einigen buschigen Pflanzen. Ihre Heimath ist die gemässigte Zone der Alten und Neuen Welt. Der Name scheint mit potens, stark, kräftig, zusammenzuhängen, hergeleitet aus den medicinischen Eigenschaften einiger Arten. Gegenwärtig sind diesen Pflanzen nur wenige Droguen entnommen, die wichtigste ist das Kousso, die Blüthe von Brayera anthel-

mintica Kunth. und die Tormentillwurzel von Potentilla tormentilla Sibthorp oder P. erecta Nestler oder Tormentilla erecta Sin. oder T. officinalis Smith. Die Brayera, die von Endlicher zur Unterordnung Spiraceae, von Decandolle zu Dryadeae gerechnet wird, enthielt im trocknen Zustande der Blüthen neben wenig ätherischem Oel eine beträchtliche Menge Tannin, etwas Koussin, Harz u. s. w., schmeckt deshalb adstringirend, dann bitter und säuerlich. Die Tormentilla riecht frisch rosenartig, verliert beim Trocknen diesen Geruch und nimmt einen adstringirenden Geschmack an, von einem ziemlich bedeutenden Gehalt an Tannin, von welchem das sogenannte, zu etwa 61 Proc. im Rhizom enthaltene Tormentillaroth wahrscheinlich ein Derivativ ist.

Aehnliche Bestandtheile findet man zweifellos in andern Pflanzen des Gen. Potentilla und die folgenden enthalten wenig oder kein ätherisches Oel, zeichnen sich jedoch durch adstringirenden, manchmal bittern Geschmack aus: Geum rivale, G. urbanum, Poterium sanguisorba, Sanguisorba officinalis, Alchemilla aphanes (Aphanes arvensis Lin.), A. vulgaris, Agrimonia eupatoria, Rubus villosus, R. canadensis.

Etwa hundert Species von Gen. Potentilla wurden aufgezählt, von denen nur die beiden im Anfang genannten medicinisch im Gebrauch sind. Obsolet sind jetzt: Potentilla anserina, soll bei den Indianern gegen Schlangengift gebraucht worden sein und fand in Europa Anwendung gegen Diarrhoe, Hämorrhagie, Lungen- und Leberleiden und Wassersucht. -P. fructicosa dient den Völkerschaften Sibiriens als Thee und war früher als Färbemittel berühmt. - P. rupestris schmeckt adstringirend und wird in Sibirien wie Thee gebraucht. -P. palustris oder Comarum palustre mit adstringirendem Geschmack.

Die bis jetzt Genannten haben gefiederte Blätter, die folgenden handförmige, meistens mit fünf Blättchen.

P. argentea ebenfalls adstringirend. — P. tormentilla, deren Blätter zusammenziehend schmecken, doch schwächer wie das Rhizom. - P. reptans, Geruch und Geschmack der Wurzel und des Krautes ist süsslich und adstringirend. Diese Pflanze war wahrscheinlich das Pentaphyllum der Alten.

Alle genannten Species verdanken ihre medicinische Wirkung dem Tannin. P. canadensis wird von Hauser sehr empfohlen als kräftiges Schwitzmittel und unter Umständen als Diureticum. Le Roy Anthony heilt Gonorrhoe damit. Sie verdient ferner Beachtung als Mittel gegen

Puerperal-Peritonitis. Die ganze Pflanze wird zu einem starken Decoct verwandt, wovon der Patient alle halbe Stunde oder öfter so heiss wie möglich trinkt, bis voller Schweiss eingetreten ist. Moore empfiehlt die Pflanze gegen Erkältungen, aus welchen Phthisis entstehen könnte, ebenfalls im Decoct. Hauser und Moore nennen die Pflanze zwar Potentilla reptans, es ist aber P. canadensis, da die erstere in Amerika gar nicht vorkommt. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. p. 109 seq.).

## Gewinnung des Japanischen Wachses.

Dieses Wachs kommt bekanntlich von Rhus succedanea (Familie der Terebinthaceen). Nähere, auf Autopsie beruhende Nachrichten über seine Gewinnung theilte Henry Gribble in Nagasaki vor der Japanischen Asiatischen Gesellschaft am 23. Dec. v. J. mit; dieselben lauten wie folgt.

Der Baum heisst bei den Japanesen Haji-mo-ki, wächst massenhaft in der Provinz Kiusiu an den Gehängen der Berge, und mit ihm sind in Higo, Hizen, Simabara, Chikugo und Chikuzen die meisten Felder eingefasst. Die im Oktober und November reifenden Beeren werden mit der Hand gepflückt, etwa fünf Tage lang der Sonne ausgesetzt und dann zwischen Stroh in den Speichern aufgeschichtet, wo sie ein bis sieben Jahre lang liegen bleiben. Sind die Beeren gehörig reif, so werden sie durch Dreschen mit Bambus-Flegeln von den Stielen getrennt, dann zwischen Daumen und Zeigefinger zerquetscht um das ölhaltige Fleisch von den nur sehr wenig Oel enthaltenden Kernen zu trennen. Darauf werden sie in einem Siebe über einem Kessel mit siedendem Wasser gedämpft und dann noch heiss in die Presse gebracht. In diesem höchst einfach aus Bambus gefertigten, aber für seinen Zweck genügenden Apparate treibt man die Flüssigkeit durch Hammerschläge aus den Presssäcken. Der zurückbleibende Kuchen wird nochmals gedämpft und gepresst, um ihm alles Wachs zu entziehen. Die aus der Presse ablaufende Flüssigkeit bildet nach dem Erkalten eine grobe, grüne, talgige Masse, welche durch Umschmelzen in irdenen Pfannen (erst mit, dann ohne Wasser und Holz- oder Muschel-Asche) und vierzehn-, dann fünftägiges Bleichen an der Sonne das im Handel bekannte Aussehn erhält. Die Ausbeute beträgt etwa 1½ Gewichtstheile von 10 Gewichtstheilen Beeren. (Handels-Bericht vom Monat April 1875 von Gehe & Co. in Dresden, S. 25). W.

#### Einsammlung des Gummigutts.

Nach Jamie kommt der Baum, welcher das Gummigutt liefert, weder im Königreiche Siam, noch in Cochinchina vor, sondern ist auf das Gebiet von Cambodge beschränkt; mithin gelangt nur von hieraus allein jene Substanz in den Handel. Von einer Kultur des Baumes daselbst ist übrigens keine Rede, sondern er vermehrt sich von selbst, indem seine Saamen durch Thiere aller Art verstreuet werden.

Die beste Einsammlungszeit des Gummiharzes ist kurz nach dem Ende der Regen-Saison, d. i. vom Februar bis zum Schlusse des März; man fährt damit jedoch bis zum April und Mai fort, weil während dieser beiden Monate, wo die Hitze sehr hoch steigt, die Ausspritzung weniger wässerig ist. Wenn die Bäume sich zur Gewinnung des Products eignen, wenn sie nemlich wenigstens die Dicke eines Mannesschenkels erreicht haben (die dicksten Bäume liefern die beste Waare), so macht man vermittelst eines Beils Einschnitte an mehreren Stellen des Stammes und die dicksten Zweige, und befestigt zwischen Rinde und Holz Bambusrohrstücke zur Aufnahme des aussliessenden Saftes. Wenn dieselben sich angefüllt haben, was 15 bis 30 Tage dauert, so setzt man sie einem Feuer aus, mit der Vorsicht dass man ihnen fortwährend eine rotirende Bewegung giebt, um den wässrigen Antheil des Products auszutreiben, ohne aber dieses selbst durch Anbrennen zu gefährden. Es wird dadurch nach und nach so fest, dass es sich nach dem Erkalten von der Innenwand des Rohrs leicht ablösen lässt, deren Streifen sich nun auf dem Gummigutt abgedruckt zeigen. (Pharm. Journ. and Transact., 4. April 1874, p. 802.).

#### Approximative Analyse der Chinarinde.

Die Methode, wie sie Robert M. Cotton zusammengestellt hat, bezieht sich auf Chinin, Chinidin, Chinchonin und Chinchonidin als Alkaloïde und auf Chinasäure, Chinova- und Chinagerbsäure.

Eine gewisse Menge gepulverte Rinde wird zwei oder drei Tage mit warmem Wasser macerirt, dann colirt und auf dem Percolator mit Wasser erschöpft. Salzsäure wird der Colatur bis zu deutlich saurer Reaction zugefügt, dann Aetznatronlösung unter Umrühren bis zur alkalischen Reaction, dann lässt man einige Stunden stehen, damit der Niederschlag sich absetzen kann. Man filtrirt und wäscht den Rückstand (a) gut mit kaltem Wasser aus. Er enthält die Alkaloïde, das Filtrat (A) die Säuren.

Der ausgewaschene Rückstand (a) wird mit viel Aether erschöpft und giebt eine ätherische Lösung (b), die das Chinin und Chinidin enthält, während Chinchonin und Chinchonidin ungelöst bleiben. Der Rückstand (a) wird wieder gewaschen mit Wasser und mit 90 proc. Alkohol behandelt, der das Chinchonidin mit wenig Chinchonin löst (c). Der wieder mit Wasser gewaschene Rückstand (a) bleibt jetzt als fast reines Chinchonin zurück. Chinchonin ist in etwa 120 Theilen 90 proc. Alkohol löslich, Chinchonidin in etwa 12 Theilen.

Chinin und Chinidin der Lösung b werden von einander getrennt durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Oxalate: Eine mässig verdünnte Lösung von Oxalsäure in Wasser wird bis zur sauern Reaction zu b gegeben; der Aether wird verdunstet oder abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Die Lösung d enthält oxalsaures Chinidin mit äusserst wenig oxalsaurem Chinin. Der in Wasser nicht lösliche Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und ergiebt schwefelsaures Chinin (e). Durch Fällung mit wässerigem Alkali wird aus Lösung e das Chinin, aus Lösung d das Chinidin erhalten.

Alle vier Alkoïde können aus gesättigten alkoholischen Lösungen in Krystallen erhalten werden.

Die Chinovasäure wird mit Normalbleizucker gefällt, die Chinasäure bleibt in Lösung, ebenso die Chinagerbsäure, wenn das Bleisalz bis nahe zur Saturation zugefügt wird. Zu diesem Zwecke werden zwei Drittel des Filtrats mit neutraler Bleizuckerlösung bis zur Saturation versetzt und das letzte Drittel sofort zugegeben. Der Niederschlag von chinovasauren Bleioxyd wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und zersetzt, in dem man verdünnte Schwefelsäure hineintröpfelt, bis der Niederschlag weiss ist. Ein Ueberschuss ist sorgfältig zu vermeiden, weil dadurch die Chinovasäure zersetzt wird. Das schwefelsaure Bleioxyd wird abfiltrirt, das Filtrat concentrirt, worauf die Chinovasäure auskrystallisirt.

Das Filtrat von dem durch Bleizucker bewirkten Nicderschlag wird concentrirt zur Consistenz eines dünnen Syrups und zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Die krystallinische Masse von Chinasäure ist mit gelblichen, öligen Tropfen gemengt, Chinagerbsäure. Nach Auswaschen mit Aether hinterbleibt die zerfliessliche Chinasäure, aus der ätherischen Lösung die nicht krystallisirende Chinagerbsäure (University of Michigan. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 3 seq.).

#### Darstellung und Eigenschaften des Elaterins.

Von Clutterbuck's Elaterium, das frei war von allen Verfälschungen und fremden Bestandtheilen, behandelte Frederick B. Power 3,045 g. mit siedendem Alkohol. Die Lösung wurde filtrirt, das Filter mit wenig siedendem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat etwas eingedampft und noch warm in eine warme verdünnte Lösung von Kalihydrat gegossen, wobei der grösste Theil des Harzes in Lösung bleibt, und das Elaterin beim Erkalten nach und nach in kleinen Krystallkrusten und Körnern niederfällt. 60 Proc. Elaterium waren von dem Alkohol gelöst worden und 42,63 Centig. Elaterin erhalten, das noch von dem hartnäckig anhängenden grünen Harze zu reinigen war, welches die Krystallisation verzögert und die Schönheit und Reinheit des Products beeinträchtigt.

Das unreine Elaterin wurde auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und in siedendem Alkohol wieder gelöst. Die Lösung hatte noch einen grünlichen Schein und wurde mit Petroleumbenzin geschüttelt, das alles Harz aufnahm und nach Trennung und Verdunstung der Flüssigkeiten das Elaterin in schönen, farblosen, nadelförmigen Krystallen ergab. Petroleumbenzin ist dem sonst angewandten Aether vorzuziehen schon vom Kostenpunkte aus und auch, weil dieser einen Theil des Elaterins löst und so einen beträchtlichen Verlust verursacht. Die Methode ist demnach: Behandeln des Elateriums mit Wasser, um die inerten Substanzen zu entfernen, dann Behandeln mit siedendem Alkohol, darauf mit Petroleumbenzin, wodurch das grüne Harz völlig entfernt wird und das Kalihydrat ganz fortfällt.

Ein kleiner Theil Elaterium wurde zwei Stunden mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure, 10 Th. Wasser) erhitzt, wodurch fast völlige Lösung erfolgte, die fast farblos 378 Matico.

war und beim Schütteln stark schäumte. Einige Harzflocken blieben ungelöst, die sich in Alkohol mit rothgelber Farbe lösten. Die filtrirte saure Lösung ergab mit alkalischer Kupferoxydlösung und Kali Glucose. Elaterin ergab dies nicht, so dass Elaterin kein Glucosid ist, im Gegensatze zu Elaterium.

Das Verhalten gegen Reagentien war folgendes:

Ein Elaterinkrystall, in einem Porzellanschälchen mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure behandelt, ergiebt sogleich eine tiefrothe Farbe; auf Zusatz von einem Stückchen doppeltchromsauren Kali wird die Farbe tiefbraun, endlich hellgrün. Da jedoch Salicin und andre Substanzen ebenfalls mit Schwefelsäure rothe Färbung ergeben, so kann diese eine Probe nicht genügen.

Beim Erhitzen schwärzt sich die Lösung in Schwefel-

säure.

Salzsäure bringt weder in der Kälte noch in der Hitze eine Veränderung hervor.

Salpetersäure ergiebt erst nach mehreren Stunden eine röthliche Färbung; beim Erhitzen tritt diese bald ein unter Entwicklung von Stickoxyddämpfen. Bei Wasserzusatz scheiden sich weisse Flocken ab.

Chloralkalien geben keine Farbenänderung. Gerbsäure oder Chlorbaryum verursachen keine Niederschläge. Beim Erhitzen schmilzt Elaterin unter Entwicklung eines auf Lackmus nicht wirkenden Dampfes, brennt mit rauchender Flamme und hinterlässt eine granatrothe, harzige Asche.

Elaterin ist völlig unlöslich in Wasser.

(American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 1 seq.).

#### Matico.

Welcher Pflanze das "wirklich ächte" Matico angehört, steht nicht ausser allem Zweifel. Wenigstens sehen wir "zwei Richards im Felde," und jeder von ihnen nimmt für sich den Vorrang in Anspruch. Nach Hartweg ist Matico der bei den Bewohnern von Quito gebräuchliche Name für Eupatorium glutinosum, oder das "Chessalonga" der Quichua-Sprache. Es erscheint als ein 3 bis 5 Fuss hoher Strauch, und ist sehr verbreitet in den höhern Regionen der Quitinian Anden, wo seine Eigenschaften vor einer Reihe von Jahren von einem Soldaten Namens Mateo, den man meist Matico (kleiner Mat-

Matico. 379

thäus) nannte, dadurch entdeckt wurden, dass er auf eine eben erhaltene Wunde Blätter dieses Gewächses legte, und die Blutung sofort aufhörte. Seitdem bezeichnet man dort das Ches-

salonga zu Ehren des Entdeckers mit Matico.

Dieser Ursprung des Namens Matico erinnert an den Namen der Gattung Quassia, welcher von einem Negersclaven Namens Quassy herrührt, der die antifebrilischen Kräfte des Baumes entdeckte und dessen Rinde nebst Holz als Geheimmittel gegen die in Surinam so häufigen Fieber anwandte. Ein Schwede Namens Rolander kaufte ihm das Geheimniss für eine beträchtliche Geldsumme ab, und brachte die Droge zuerst 1756 nach Europa.

Ein anderes Beispiel, wo der Name des Entdeckers mit dem der Pflanze verknüpft wurde, ist das "Tinkers Kraut" in Nord-Amerika (Triosteum perfoliatum), dessen emetische Wirkung zuerst Dr. Tinker ermittelt hat. Noch ein anderes ist das "Ransted Kraut," nemlich Linaria vulgaris, welches ein gewisser Ransted zuerst nach den Vereinigten Staa-

ten brachte.

Obgleich also Eupatorium glutinosum das ursprüngliche Matico, ist es doch ebenso gewiss, dass die im Handel so genannte Pflanze in den meisten Fällen nicht dieser Species, sondern eine Artanthe (A. elongat. Piper angustifolium der ältern Autoren) angehört. Diese Species wurde in die englische medicinische Praxis von dem Liverpooler Arzte Dr. Jeffreys 1839 eingeführt. Er empfahl es gegen Diarrhoe und Cholera, aber wirklichen Werth besitzt sie als Stypticum, jedoch nicht etwa wegen adstringirender Eigenschaften, sondern wegen ihrer mechanischen Wirkung, die Blätter haben nemlich vermöge ihrer Structur die Fähigkeit, das Blut zum Gerinnen zu bringen. Es kommt hauptsächlich aus Peru, aber auf der Weltausstellung im Jahre 1851 befanden sich Exemplare aus der Provinz Chiquas im Osten Boliviens. Eine andere Species der Artanthe (A. adunca) kommt statt der oben genannten zuweilen im Handel vor, so im Jahre 1863 während des amerikanischen Krieges; sie kann aber nach Bentley leicht davon unterschieden werden, indem sie weniger zusammengedrückt, die Oberfläche der Blätter nicht so gewürfelt oder rauh, und die Unterfläche fast ganz unbehaart ist. Das ächte officinelle Matico besteht als Handelswaare aus den trocknen Blättern, Stengeln und mehr oder weniger reifen Aehren, welche zu einer Masse von grünlicher Farbe zusammengedrückt sind. Die Blätter haben eine Länge von 2 bis 8 Zoll.

auf der Oberfläche einen würfelig gestalteten Aderverlauf, auf der Unterfläche flaumige Behaarung, riechen angenehm gewürzhaft und schmecken gewürzhaft, schwach zusammenziehend. erwärmend.

Noch eine andere Pflanze, welche ebenfalls den Namen Matico erhalten hat, ist Waltheria glomerata, deren Blätter um Panama, wo der Strauch Rado del Soldado oder Soldatenbaum heisst, als Wundmittel angewendet werden, und an den sich eine ähnliche Geschichte knüpft. Seemann sagt, dass diess bei mehreren Wundkräutern des südlichen Amerikas der Fall sei. Martins glaubte, das ächte Matico komme von einer Phlomis, aber diese Gattung ist nur durch eine einzige Species (P. fruticosa) in Amerika repräsentirt, welche man in Mexico gefunden hat, und die wahrscheinlich dort eingeschleppt ist. (Aus Gardener's Chronicle durch d. Pharm. Journ. and Transact., 2. Januar 1875.).

## Schädliche Einwirkung des Hüttenrauches und des Steinkohlenrauches auf das Pflanzenwachsthum.

Durch zahlreiche, seit dem Jahre 1849 bis in die neueste Zeit fortgesetzte Untersuchungen hat A. Stöckhardt gefunden, dass die durch den Hüttenrauch bewirkte Störung des Wachsthums der Wald- und Obstbäume, demnächst der Feldfrüchte weder dem Arsen- und Bleigehalt des Hüttenrauchs, noch der fein zertheilten Kohle, sondern ausschliesslich dem Gehalte an schwefliger Säure zuzuschreiben ist und ist die Schädlichkeit des Steinkohlenrauches wegen ihres Schwefelkiesgehaltes auf dieselbe Ursache zurückzuführen. Nach den in der Umgebung von Zwickau gemachten Erfahrungen schützt eine Entfernung von 630 Meter selbst die empfindlichste Vegetation gegen die Wirkung gewaltiger Rauchmassen, vorausgesetzt, dass dieselben durch 25 Meter hohe Schornsteine entweichen. Rücksichtlich der grössern oder geringern Empfindlichkeit der Bäume und Sträucher gegen den Hütten- und Steinkohlenrauch stellte sich Folgendes heraus: Nadelhölzer sind im allgemeinen weit empfindlicher, als Laubhölzer. Von den Nadelhölzern leiden am ersten die Tanne, die Fichte, dann Kiefer und Lärche. Von den Laubhölzern sind Weissdorn, Weissbuche, Birke und Obstbäume am empfindlichsten; ihnen folgen Haselnuss, Rosskastanie, Eiche, Rothbuche, Esche, Linde und Ahorn; am widerstandsfähigsten erwiesen sich Pappel, Erle und Eberesche.

In den durch Schwefligsäuregas corrodirten und getödteten Pflanzentheilen lässt sich keine schweflige Säure nachweisen, wohl aber eine grössere Menge von Schwefelsäure. (Der chemische Ackersmann. Polytechn. Notizbl. v. Böttg. Jahrg. XXX, pag. 79.).

## Ueber eine vernachlässigte Form der Cardamine amara aus den Sudeten und über das Vorkommen von Nasturtium officinale R. Br. im Riesengebirge.

Nach vorausgeschickten geschichtlichen und kritischen Bemerkungen über verschiedene, namentlich in den Sudeten vorkommende Formen von Cardamine amara, stellt v. Uechteritz folgende Uebersicht der Formen auf: A. typica Uechtr. Stengel dünn (1-3 Mill.) wenig ästig, gewöhnlich mit lockerem Mark erfüllt. Blätter mit 2-4 entfernten Fiederpaaren, die untersten Blättchen oft alternirend; Blattstiel am Grunde nackt. Kronenblätter breit verkehrt eiförmig, deutlich benagelt. Fruchttraube locker, oft ästig, die obersten Blüthen von den jungen Schoten nicht überragt. α glabra Neils. Ganze Pflanze kahl. \( \beta \) hirta W. et Gr. (C. amara \( \gamma \) umbrosa Del.  $\gamma$  pubescens Lej. et Court., C. umbrosa Lej. C. Libertiana Lej. C. sylvatica Hoffm. von Link) Stengel und Blätter zerstreut behaart, Blüthenstiele kahl. B. multijuga Uechtr. (C. Opicii Presl.) Stengel kräftig und untersetzt (4—8 mm.), sehr saftig, gewöhnlich hohl. Blätter mit 5—8 genährten Fiederpaaren, alle Blättchen fast genau gegenständig, das unterste Paar sehr klein, gewöhnlich dem Grunde des Blattstieles inserirt, welcher dadurch geöhrelt erscheint. Kronenblätter kleiner, gegen die Spitze wenig breit, undeutlich benagelt. Fruchttraube gedrängt, einfach, die obersten Blüthen von den nächsten jungen Schoten überragt oder wenigstens erreicht. α hirta Uechter. (C. Opicii α Presl., C. amara γ umbrosa W. et Gr., con. Dec., C. amara y subalpina Konh. C. Bielsii Schur, wenn zugleich auch die Schoten behaart sind). Ganze Pflanze, meist auch die Blüthenstiele, bisweilen selbst die Schoten von weissen, abstehenden Haaren mehr oder weniger rauh.  $\beta$  glabr. Uechter. (C. Opicii  $\beta$  Presl. Flor. Zechica). Ganze Pflanze kahl, Stengel sehr fest und saftig. Tracht an die von Nasturtium officinale erinnernd, doch sogleich durch die violetten Staubbeutel kenntlich. Die Fundorte werden ausführlich angeführt. Nachträglich sind denselben noch 2 Formen zugegangen, welche er ausführlich beschreibt und die eine von Samaden als Mittelglied zwischen A $\alpha$  und B $\beta$  stellt, die andere vom Val Champagna als Uebergangsform zwischen C. amara und C. Opicii beweist, dass C. Opicii nicht als selbstständige Art anzusprechen sei. — Hinsichtlich des Nasturtium officinale, welches in der kleinen Schneegrube und am Planusberge im Riesengebirge angeblich vorkommt, bemerkt Verf., dass die vom letzten Standorte gesammelte von ihm untersucht und als Cardamine amara erkannt sei, was derselbe auch von der dem anderen Standorte entnommenen vermuthet, weil N. officinale an solchen kälteren Standorten schwerlich wachsen werde. (Verhandl. d. botan. Ver. f. Brandenb. XIV. 58—70. Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. v. Giebel. Bd. VIII. Neue Folge. pag. 274.).

#### Bestandtheile der Frasera Walteri.

Die unter dem Namen amerikanische Columbo im Gebrauch befindliche Wurzel der zur Familie der Gentianeen gehörenden Frasera Walteri wurde durch W. Kenned y einer genauen Bestimmung ihrer Bestandtheile unterworfen, wobei sich herausstellte, dass sie keineswegs, wie man vermuthet hatte, Berberin enthält, dagegen Gentianin und Gentiansäure. Es wird daher vorgeschlagen, dieselbe künftighin amerikanischen Entian zu nennen. (Proceed. Am. Pharm. Assoc. by "The Pharmacist." July 1874.). Dr. G. V.

### C. Bücherschau.

Die Prüfung der Arzneimittel mit Rücksicht auf die wichtigsten europäischen Pharmakopöen nebst Anleitung zur Revision der öffentlichen und der Haus-Apotheken, Dispensir- und Mineralwasser- Anstalten, Drogen- und Materialwaaren- Handlungen. Zum Gebrauch für Medicinalbeamte, Aerzte, Apotheker und Drogisten. Von B. Hirsch, Apotheker, früher zu Grünberg i. Schles., jetzt in Giessen. Zweite vollständig neu bearbeitete Auflage. II. Hälfte. Bogen 41—107. Berlin 1875. Verlag der Königlichen Geheim. Ober-Hofbuchdruckerei.

Bei Ankündigung der ersten Hälfte wurde bemerkt, dass der erste Theil des Werkes in zwei Abschnitte zerfalle. Der von den zur Erkennung und Prüfung der Arzneimittel erforderlichen Hülfsmittel und deren Anwendung handelnde Abschnitt reicht bis S. 229, der der speciellen Erkennung und Prüfung der Arzneimittel gewidmete Abschnitt wurde in der ersten Hälfte mit S. 640 (Flor. Granati) abgebrochen und reicht in der vorliegenden zweiten Hälfte bis S. 1414. Der zweite, von der der Revision der Apotheken, Droguenhandlungen etc. handelnde Theil schliesst mit S. 1576, der dritte, verschiedene Tabellen enthaltende, mit S. 1613. Ein Nachtrag, welcher die in neuester Zeit in den Arzneischatz aufgenommenen Mittel bespricht und ein sehr vollständiges Register bilden den Schluss.

Von einem speciellen Referate, wie dem der ersten Hälfte, muss wohl abgesehen werden, doch darf ich hervorheben, dass die einzelnen Artikel mit derselben Gründlichkeit und Gewissenhaftigkeit bearbeitet sind wie früher. Vom Verfasser werden nicht allein die eigenen reichhaltigen Erfahrungen und Forschungen, sondern auch die neueren Prüfungsmethoden von Hager, Biltz u. A. in so klarer Weise mitgetheilt, dass sich leicht diese Versuche anstellen lassen.

Die im zweiten Theile gegebene Zusammenstellung der gesetzlichen Bestimmungen Preussens hinsichtlich der Apothekenrevisionen, wird den Collegen im engeren Vaterlande recht willkommen sein. Zu dem vom Verf. aufgestellten Revisionsschema werden Bemerkungen und Erläuterungen gegeben, welche viel Beachtenswerthes enthalten. Dass unter diesen Umständen manche Gegenstände wiederholte Erwähnung finden, ist unvermeidlich. Unter den Tabellen des dritten Theiles möge aufmerksam gemacht werden auf die Series medicaminum, die Vorschriften über Einsammlung und Aufbewahrung der Arzneimittel, auf die der specifischen Gewichte der bei Revisionen zu prüfenden Flüssigkeiten und die der Atomgewichte. Der Bearbeitung dieses letzten Theiles ist vorzugsweise die Pharm. Germ. zu Grunde gelegt.

Im Vorworte wird betont, dass eine vollständig neue Bearbeitung der ersten 1866 erschienenen Auflage nicht allein wegen der neuen Gesetzgebung und Pharmakopöe in Deutschland, sondern auch wegen der vielen in ausserdeutschen Ländern erschienenen neuen Pharmakopöen erforderlich gewesen sei. Das Werk trägt also den Zeitverhältnissen vollständig Rechnung, zeichnet sich durch Reichhaltigkeit und Klarheit der Darstellung aus und erhält besonderen Werth durch die vielen vom Verf.

selbst angestellten Versuche.

Bissendorf, Febr. 1876.

Dr. R. Kemper.

Elsner's chemisch-technische Mittheilungen. Fortgeführt von Dr. O. Dammer. Die Jahre 1874—75. Berlin, Julius Springer. 1876.

Nachdem von uns bereits im vorigen Jahr bei Gelegenheit der Besprechung des vorliegenden Werkes das Ableben des bisherigen verdienstvollen Herausgebers der chemisch-technischen Mittheilungen: Dr. L. Elsner's, mitgetheilt worden, können wir nun mit Genugthuung constatiren, dass die Weiterführung des Werkes in die erprobten Hände des Herrn Dr. O. Dammer gelegt worden. Wir wünschen gleicherweise der Verlagshandlung, wie den Käufern dieser neusten Fortsetzungen Glück zu dieser Wahl und beschränken uns bezüglich der Besprechung des Inhaltes auf die Bemerkung, dass dem vorliegenden 4. Heft der neuen Folge ausser den eigentlichen chemisch-technischen Mittheilungen noch ein Anhang über die Geheimmittel und Specialitäten, über die chemischtechnische Literatur und ein Verzeichniss der technischen Journale beigegeben wurde, wodurch der practische Werth dieses Heftes wesentlich gewonnen hat.

Tabellen zum Gebrauche für chemische, technische und pharmaceutische Laboratorien, enthaltend die Namen, Symbole, Quantivalenzen, Atom- und
Aequivalentgewichte, specifischen Gewichte, Schmelzpunkte,
specifischen Wärmen, Jahre der Entdeckung und die Namen
der Entdecker der chemischen Elemente. Zusammengestellt
von Dr. G. Krause. Verlag von Otto Schulze in Cöthen.
1876.

Was diese Tabelle enthält, giebt der Titel so vollständig an, dass darüber nichts weiter hinzugefügt zu werden braucht. Sie soll dem Gedächtnisse zu Hülfe kommen, indem sie in handlicher Form und bequemem Ueberblick die vielen Zahlen vorführt, welche zur Characteristik der einzelnen Elemente wesentlich beitragen. Mit Ausnahme eines zigen kleinen Versehens — als Zeit der Entdeckung des Antimons ist, statt des fünfzehnten, das sechszehnte Jahrhundert angegeben — sind alle Angaben richtig und daher zuverlässig. Wittstein.

Element und Atomgewicht. Hülfstabellen zur Kenntniss des Atomgewichtes, des chemischen Werthes und Verhaltens der Elemente von Dr. E. Reichardt, Professor in Jena. 1876.

Der Name des Verfassers bürgt uns schon dafür, dass wir es hier wieder mit einer aus der Praxis hervorgewachsenen und für das Bedürfniss der Praxis nicht nur bestimmten, sondern auch vortrefflich geeigneten Arbeit zu thun haben und in der That finden wir denn nun auch in neun auf dem engen Raum von zwanzig Seiten zusammengedrängten Tabellen eine Fülle von einzelnen Angaben, welche sowohl dem Anfänger die mannigfachen Beziehungen der Elemente und ihrer Verbindungen in einem klaren Bilde vor Augen führen, als auch für den Geübteren das lästige Nachschlagen in grösseren Werken um einiger Zahlen willen entbehrlich machen. Die einzelnen Tabellen geben der Reihe nach vergleichende Uebersichten über specifisches und Atomgewicht, specifisches Gewicht bezogen auf Wasserstoff, Luft und Wasser, specifisches Gewicht einiger gasförmigen Verbindungen nebst deren Atomgewicht, specifische Wärme der festen Elemente und ihr Verhältniss zum Atomgewicht, über den einfachen Werth der Elemente, sowie deren vielfache Werthe nach den Verbindungen mit Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Schwefel, über den Aggregatzustand der Elemente bei verschiedenen Temperaturen, also Schmelzpunkt und Siedepunkt, endlich über die Krystallformen der Elemente, sowie über deren Eintheilung in Gruppen. Derartige Zusammenstellungen werden sich ohne Zweifel bald ebenso unentbehrlich machen, wie es die analytischen Tabellen heute schon geworden sind. Auch dürfte das vorliegende Werkchen wohl geeignet sein, um sich gewisse Formeln und Zahlen vor einer Prüfung nochmals fest einzuprägen.

Heidelberg, im Februar 1876.

Dr. G. Vulpius.

## . ARCHIV DER PHARMACIE.

5. Band, 5. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

Studien über einige weniger bekannte Gifte, mit besonderer Rücksicht auf das Zustandekommen der Vergiftung im Thierkörper.

Von Professor Dr. Th. Husemann in Göttingen.

Dass giftige Substanzen nicht als solche, sondern vermöge der aus ihnen im Körper sich bildenden Oxydationsoder Spaltungsproducte ihre Wirkung äussern, ist keineswegs eine erst dem letzten Decennium angehörige Anschauung. Schon früher hat Duchek\*) in Hinsicht auf den Aethylalkohol die Theorie aufgestellt, dass derselbe im Blute zu Aldehyd oxydirt werde und dass die berauschende Wirkung des Alkohols Folge dieser Aldehydbildung sei. Eine allgemeinere Verbreitung hat diese Theorie aber erst durch die Einführung des Chloralhydrats in den Arzneischatz gefunden, welche sich bekanntlich auf die Voraussetzung einer Spaltung des Mittels durch die Alkalien des Blutes und die daraus hervorgehende Chloroformwirkung stützte. Diese Theorie der Wirkung von Spaltungsproducten hat in Bezug auf das Chloralhydrat zur Zeit der ersten Erfolge, welche das Medicament errang, auch den besonnensten Pharmacologen imponirt und es hat eingehender und mühsamer Studien verschiedener Forscher bedurft, um das leicht aufgeführte Gebäude umzustürzen. Die Thatsache, dass die den Alkalien gegen-

<sup>\*)</sup> Prager Vierteljahresschr. f. pract. Heilkd. 1853. Bd. 3. p. 104. Arch. d. Pharm. VIII. Bds. 5. Heft. 25

über sich genau wie das Chloralhydrat verhaltende Trichloressigsäure keine schlafmachende Wirkung besitzt, hat die letzten Wände des Hauptgebäudes eingerissen und damit fallen auch die künstlichen Speculationsbauten, welche für das Bromalhydrat und das Crotonchloral errichtet wurden. Hinsichtlich des letzteren wissen wir durch die Untersuchungen von J. von Mering, \*) dass die Trichlorcrotonsäure, welche sich genau wie Crotonchloral Alkalien gegenüber verhält, ebenfalls keine hypnotische Wirkung besitzt.\*) Fallen somit alle Gründe hinweg, welche beim Chloral und den ihm verwandten Körpern die Annahme, dass ihre Wirkung durch Abspaltung von Chloroform oder von einer dem Chloroform analog wirkenden Substanz abhängig sei, wahrscheinlich machen, so ist doch damit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass nicht andere Körper aus der Reihe der organischen Artefacte durch die im Blute resultirenden Spaltungen ihre Action erlangen und insbesondere haben die Studien von Jaffe \*\*) über das Diazobenzol eine Wirkung dieses Körpers durch Spaltung desselben in Stickstoff und Carbolsäure constatirt. Es ist daher immerhin möglich, dass Speculationen über die Wirkung organischer Verbindungen im Körper, welche sich auf das Verhalten gegen Alkalien ausserhalb des Organismus stützen, den gewünschten Erfolg haben können und ist die neuerdings von Jacquemin\*\*\*) ausgesprochene Vermuthung, dass das Phenylvaleramid ein vortreffliches krampfstillendes Mittel darstellen möge, weil es sich mit Alkalien in Anilin und baldriansaures Alkali spalte, vielleicht richtig. Irgend welche Bürgschaft für ein positives Resultat existirt übrigens sicherlich nicht; denn abgesehen davon, dass das Blut sich nicht wie eine concentrirte Kalilösung zu verhalten braucht, finden sich in demselben und in den Organen,

<sup>\*)</sup> Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmacologie. Bd. 3. H. 3. p. 185. 1875.

<sup>\*\*)</sup> Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmacologie. Bd. 2. H. 1. p. 1. 1874.

<sup>\*\*\*)</sup> Revue méd. de l'Est. 1874. No. 10. p. 359.

mit denen das im Blute circulirende Mittel in Berührung kommt, noch andere Stoffe, welche darauf influiren, in erster Linie der Sauerstoff, dann aber auch Verbindungen, deren Einwirkung meist a priori nicht ins Auge gefasst wird, z. B. Glykokoll.

Noch viel weniger Veranlassung, ein positives Resultat auf Grundlage von auf Spaltungen ausserhalb des Organismus beruhenden Hypothesen zu erhalten, hat man meines Erachtens bei Pflanzenstoffen. Unter diesen giebt es jetzt kein einziges Beispiel, wo der stricte Beweis geliefert worden ist, dass ein Stoff seine Wirksamkeit einem Spaltungsproducte verdankt. Die bisher vorliegenden Untersuchungen sind zwar grade nicht besonders zahlreich; aber als ein allgemeines Resultat aus denselben ergiebt sich mit Sicherheit, dass die meisten bekannten Spaltungsproducte von Pflanzenstoffen entweder ohne alle Wirkung sind, oder eine von der der ursprünglichen Substanz eigenthümlichen Wirkung abweichende Activität zeigen. Die meisten bezüglichen Untersuchungen erstrecken sich auf die als spaltbare Pflanzenstoffe am meisten bekannte Gruppe der Glykoside, unter denen z. B. Helleborin und Helleboreïn die beiden unwirksamen Paarlinge Helleboresin und Helleboretin liefern,\*) während die Spaltungsproducte der von Schmiedeberg isolirten 3 als Herzgift wirkenden Glykoside des rothen Fingerhuts zu den krampferregenden Substanzen gehören. Von Alkaloïden, welche spaltbar sind, liegen bisher Untersuchungen über das Verhalten der Spaltungskörper des Atropins und Hyoscyamins vor. \*\*\*) Hiernach liefern sowohl Atropin als Hyoscyamin als Spaltungsproducte zwei Säuren, die Tropasäure und Hyoscinsäure, deren Salze auf Thiere ohne toxische Wirkung zu sein scheinen, und zwei basische Körper, Tropin und

<sup>\*)</sup> Vgl. A. und Th. Husemann Pflanzenstoffe. p. 796 - 801.

<sup>\*\*)</sup> Vgl, Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmacologie. Bd. 4. H. 3. p. 191. 1875.

<sup>\*\*\*)</sup> Hellmann, Beiträge zur Kenntniss der physiologischen Wirkungen des Hyoscyamins u. s. w. Jena 1873.

Hyoscin, welche zwar die auf das Herz gerichtete Wirkung des Atropins und Hyoscyamins besitzen, dagegen der für die medicinische Anwendung der beiden letztgenannten Alkaloïde so überaus wichtigen pupillenerweiternden Wirkung vollständig entbehren.

Ich bin im Stande, auf Grund von Versuchsreihen mit zwei spaltbaren Pflanzenstoffen, von denen der eine zu den Glykosiden, der andere zu den spaltbaren Alkaloïden gehört, und mit deren Spaltungsproducten den Ausspruch zu thun, dass ausser den angedeuteten Veränderungen der Wirksamkeit durch die Spaltung noch andere existiren und dass z. B. es bei Glykosiden der Fall sein kann, dass das Spaltungsproduct qualitativ und quantitativ keine Abweichungen von dem ursprünglichen Glykoside zeigt. Auch kann im Gegensatze zum Tropin und Hyoscyamin, deren Wirkung gegenüber der des Atropins und Hyoscyamins ein Minus zeigt, bei analogen Spaltungsprocessen ein Körper gebildet werden, welcher neben der Hauptwirkung des gespaltenen Körpers noch die Addition einer Nebenwirkung zeigt.

Diese beiden an sich auffallenden Versuchsresultate sind um so überraschender, als es sich in dem Falle, wo die Wirkung auch nach Abspaltung von Zucker dieselbe bleibt, um einen Stoff handelt, welcher genau wie Helleboreïn und Digitalin wirkt, während in dem zweiten Falle, wo das geprüfte Alkaloid aus derselben Pflanzenfamilie wie Atropin und Hyoscyamin stammt, sich zu der Wirkung des ursprünglichen Alkaloïds als neuer Factor gerade diejenige Specialwirkung hinzuaddirt, welche im Tropin und Hyoscin verloren gegangen ist, nemlich die Wirkung auf die Pupille.

Ich glaube über meine Versuche eine kurze Mittheilung im Archiv geben zu müssen, weil es sich dabei um Gifte handelt, welche theils im Allgemeinen zu den weniger bekannten gehören, theils hinsichtlich ihrer genaueren Stellung unter den Giften bisweilen keineswegs genügend erforscht waren. Die betreffenden Stoffe sind nemlich das zuerst von De Vrij aufgefundene und später von Blas genauer unter-

suchte Glykosid von Thevetia neriifolia Juss. und Cerbera Odallam Ham., das Thevetin und dessen ebenfalls von Blas analysirtes Spaltungsproduct, das Theveresin auf der einen Seite und auf der anderen Seite das Alkaloïd der Gattung Solanum, das Solanin und dessen erstes Spaltungsproduct, das Solanidin. Die Versuche mit den letztgenannten beiden Stoffen habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Antonio Balmañya aus Trinidad auf Cuba angestellt und sind dieselben in der Inauguraldissertation Balmañya's \*) ausführlicher veröffentlicht worden. Das Material zu meinen Versuchen mit Thevetin verdanke ich der Güte des Herrn Professor C. Blas in Löven. Ein detaillirte Mittheilung der auf dieses Glykosid bezüglichen Experimente wird im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie erfolgen.

#### Thevetin und Theveresin.

Bezüglich der näheren Eigenschaften der in der Ueberschrift genannten Körper verweise ich auf die Abhandlung von Blas, \*\*) deren Hauptinhalt auch in dem von A. Husemann und mir herausgegebenen Werke über Pflanzenstoffe \*\*\*) wieder gegeben ist. Ich hebe hier nur hervor, dass dasselbe die Formel C<sup>54</sup>H<sup>84</sup>O<sup>24</sup> hat und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure sich in Glykose und Theveresin, C48 H70 Q17, spaltet. Beide Substanzen bieten verhältnissmässig geringe Differenzen in ihren äusseren Eigenschaften, doch ist das Thevetin krystallinisch, das Theveresin amorph. Auch löst sich ersteres in Wasser weit reichlicher als letzteres

Wie bereits oben bemerkt wurde, findet es sich in zwei der Familie der Apocyneen angehörigen Sträuchen, nemlich

<sup>\*)</sup> Versuche über die Wirkung des Solanin und Solanidin. Göttingen 1874. Vgl. auch Archiv für experimentelle Pathol. und Pharmacol. Bd. IV. H. 4. p. 369.

<sup>\*\*)</sup> Neues Jahrbuch f. Pharmacie. Bd. 31. H. 1 und 2. p. 1 und 65, 1869,

<sup>\*\*\*)</sup> A. a. O. p. 869.

in Thevetia neriifolia Jussieu (Cerbera Thevetia L.) und in Cerbera Odallam Ham. (Oudemans jun.).\*) Nur der erste hat bisher in der Toxicologie Bedeutung erlangt, ohne freilich bisher bei uns zu den bekannteren Giftpflanzen gerechnet werden zu können. Es ist der sogenannte Ahovaibaum der Antillen, welcher von Descourtilz \*\*) abgebildet und beschrieben ist. Er gleicht in seinem Aeussern sehr auffallend unserm Oleander und die in Ostindien für denselben gebräuchliche Bezeichnung als gelber Oleander hat nichts Ueberraschendes. Nach einzelnen Angaben soll Thevetia neriifolia ursprünglich auf den Antillen und in verschiedenen Ländern von Südamerika einheimisch sein, dagegen in Ostindien erst durch Cultur Verbreitung gefunden haben. Descourtilz giebt an, dass er in Cayenne und auf den Antillen häufig gefunden werde. Sicher findet er sich auch in Peru und die Bezeichnung Cerbera Peruviana ist nach De Candolle und Maclagan \*\*\*) vollkommen mit Thevetia neriifolia identisch. Auch in Mexico scheint die Pflanze vorzukommen und dort Ycotli genannt zu werden. Die Angaben darüber, ob die Pflanze in Ostindien ursprünglich einheimisch oder später eingeführt sei und woher diese Einführung stattgefunden habe, sind sehr divergent. Gewiss ist, dass gegenwärtig in vielen Gegenden von Indien der gelbe Oleander sich in grosser Menge findet und ebenso auf Java, woher das zur Darstellung des von Blas analysirten Thevetins verwendete Material stammte.

Ich kenne aus der Literatur bisher nur zwei Fälle von Vergiftungen durch Pflanzentheile von Thevetia neriifolia bei Menschen. Der erste findet sich bei Descourtilz und ist von diesem Autor selbst an einem jungen Neger beobachtet, welcher ihn auf der Jagd begleitete und die grünen Früchte des Ahovaibaums verspeiste. Es stellten sich danach ein

<sup>\*)</sup> Vgl. Journal f. practische Chemie. Bd. 49. p. 407.

<sup>\*\*)</sup> Flore pittoresque et médicale des Antilles. Paris 1827. T. III. Pl. 158. p. 40.

<sup>\*\*\*)</sup> Edinburgh med. Journ. 1857. June. p. 1094.

schwacher und fadenförmiger Puls, Uebelkeit, Frostschauer, Delirium und andere Nervensymptome ein, so unwillkührliches Weinen und Lachen, unregelmässige Convulsionen, ausserordentliche Aufregung, Singen, Schreien und Schwatzen, später starrer und stierer Blick, endlich Flockenlesen. Nichts destoweniger gelang unter Anwendung von Brechweinstein die Wiederherstellung des Negerknaben.

Die zweite Intoxication, welche von John Balfour und Douglas Maclagan\*) beschrieben und von dem Erstgenannten beobachtet wurde, betrifft zwei Knaben, welche jeder einen Saamenkern verzehrt hatten und dadurch gleichzeitig von Erbrechen befallen wurden, welches sich häufig wiederholte und den in Anwendung gebrachten Brausepulvern nicht weichen wollte. Die vergifteten Kinder zeigten grosse Neigung zu ruhiger Lage und Schlaf, doch mussten sie alle 3-5 Minuten einen Mund voll schleimigen Schaums ausspeien, ausserdem trat 2 - 3 Mal Stuhlentleerung und wiederholt Erbrechen ein. Die Haut war kühl und feucht, der Puls schwach und langsam (60-70). Beide Knaben genasen bei symptomatischer Behandlung. Als besonders auffällig werden die Entleerungen nach oben bezeichnet, welche ohne Uebelkeit und ohne welche unangenehme Empfindung erfolgte.

In beiden hier nur kurz skizzirten Vergiftungsgeschichten handelt es sich um die Früchte von Thevetia neriifolia. Ueber das Verhalten sonstiger Pflanzentheile ist mit Sicherheit wenig bekannt. Descourtilz, auf dessen Angaben, wie ich hervorheben muss, sich die bei späteren Autoren, z. B. O. Shaugnessy und Lindley befindlichen Notizen über die Pflanze stützen, bezeichnet die Rinde als Drasticum und ein Extract der Pflanze in der Dosis von zwei Scrupel als ein bei den Negern im Ansehn stehendes Mittel gegen Intermittens, von welchem er selbst indess niemals Gebrauch machte. Gerade diese letztere antitypische Eigenschaft erwähnt O. Shaugnessy im Bengal Dispensatory; indessen hat weder diese Notiz noch die Beobachtung von Balfour, dass

<sup>\*)</sup> u. a. O. p. 1094.

eins der oben erwähnten vergifteten Kinder, welches an Malariafieber litt, nach der Vergiftung keine Spur dieser Krankheit wieder zeigte, der Rinde einen Platz unter den ostindischen Heilmitteln verschafft, so dass Thevetia neriifolia in der Pharmacographia nicht einmal Erwähnung findet.

Thierversuche mit Pflanzentheilen von Thevetia neriifolia liegen in sehr geringer Zahl vor. Ich finde bei Galtier\*) eine Notiz, wonach Ricord Madiana mit einer Emulsion aus einem Kern von Thevetia neriifolia einen Hund in 20 Min. getödtet habe, wobei als Symptom heftiges Zittern, Krämpfe und Lähmungserscheinungen notirt wird.

Die Vergiftung mit Theilen von Thevetia neriifolia bei Menschen und Thieren, soweit solche bisher in der medicinischen Literatur vorliegen, gestatten uns nicht, demselben mit Bestimmtheit einen Platz im System der Gifte anzuweisen. Die Beobachtung von Descourtilz und der Versuch von Ricord Madiana deuten auf eine Betheiligung des Hirns und Rückenmarks: bei den Patienten von Balfour scheint das Rückenmark kaum behelligt, dagegen die Herzthätigkeit verändert, daneben tritt Erbrechen in auffallender Weise in den Vordergrund, ohne dass jedech das Letztere als Folge einer stark reizenden oder gar kaustischen Wirkung auf Magen- und Darmschleimhaut mit Bestimmtheit aufgefasst werden könnte, da örtliche Schmerzen vermisst werden. Auch die Beobachtung von Descourtilz enthält nichts, was diesen Autor berechtigen könnte, den Ahovaibaum als ein poison corrosive zu bezeichnen, wie dies von ihm geschehen ist.

Mit dem Thevetin und Theveresin hat Blas einige Versuche an Hunden angestellt, freilich mehr zu dem Zwecke, um sich überhaupt von der Wirkung dieser giftigen Stoffe zu vergewissern und um Material zur Entscheidung der Frage zu erhalten, ob der Nachweis von Thevetin und Theveresin im Organismus und besonders in den Secreten möglich sei, als um die Wirkung dieser beiden Stoffe im Sinne einer

<sup>\*)</sup> Traité de Toxicologie T. II. Paris 1855,

physiologischen Prüfung zu studiren. Sehen wir vom Nachweis des Glykosids und seines Spaltungsproductes, welcher in allen Fällen nur in den ersten Wegen, nicht aber im Harn gelang, ab, so ist das Resultat der Blas'schen Experimente vorzugsweise das, dass sowohl das Thevetin als das Theveresin Gifte sind, welche schon bei interner Einführung von 5 Cg. Hunde zu tödten vermögen. Unter den Symptomen, welche dieselben erzeugen, ist das sich im Laufe der Vergiftung, besonders bei Anwendung grösserer Dosen, häufig wiederholende Erbrechen das hauptsächlichste. Dasselbe wird vom starken Speichelflusse begleitet und hie und da treten flüssige Stühle hinzu. Die Vergiftungsdauer beträgt immer mehrere Stunden, bei kleineren Dosen selbst einen ganzen Tag; die Thiere sind anfangs im Stande sich auf den Beinen aufrecht zu erhalten, später nimmt die Schwäche zu, so dass sie sich niederlegen müssen und in einem Zustande von scheinbarer Schlummersucht (Apathie), in welchem jedoch das Bewusstsein und das Reflexvermögen des Rückenmarkes lange Zeit intact bleiben, bis zum Tode verharren. Die Pupille zeigt während der Vergiftung keine Veränderungen. Die Section weist namentlich beim Thevetin, anscheinend weniger beim Theveresin, Veränderungen der Magenschleimhaut, welche auf Entzündung hindeuten, nach, während die Schleimhaut des Darmcanals keine Veränderungen zeigen. Ausserdem ist die Füllung der beiden Herzkammern eine auffällig verschiedene von dem gewöhnlichen Verhalten, was ebenfalls beim Thevetin ausgesprochener wie beim Theveresin sein soll.

Blas schreibt auf Grundlage dieser Versuche dem Thevetin und dem Theveresin eine scharfe und eine narkotische Wirkung zu, von denen die erstere besonders beim Thevetin, die zweite ausgesprochener beim Theveresin hervortrete. Fasst man den Begriff narkotisch im Sinne von Orfila, welcher alle auf das Nervensystem deprimirend wirkenden Substanzen also benennt, so ist gegen die Angabe von Blas nicht viel einzuwenden; rechnet man dagegen, wie es neuerdings meist geschieht, zu den Narcotica nur diejenigen

Stoffe, welche wirklich betäubend, d. h. vorzugsweise herabsetzend auf das Grosshirn wirken, so sind beide Gifte keine eigentlichen Narcotica, weil im Verlaufe der Intoxication das Sensorium bis zum Tode ungetrübt bleibt. Ein Thier, welches auf Anrufen hört, auf Liebkosungen mit dem Schwanze wedelt, auf Annäherung fremder Personen knurrt, ist sicherlich nicht narkotisirt und die von ihm eingenommene ruhige Lage ist nicht die Folge einer vom Gehirn ausgehenden Betäubung, sondern der Ausdruck einer starken Muskelschwäche.

Wer mit den Erscheinungen der Vergiftung mit sogenannten Herzgiften, z. B. dem unter dem Namen des Digitalin bekannten käuflichen Gemenge von Digitalisglykosiden vertraut ist, wird auf den ersten Blick von der Gleichheit der durch diese erzeugten und der von Blas nach Thevetin und Theveresin beobachteten Vergiftungsphänomene betroffen sein. Der protrahirte Verlauf der Intoxication bei nicht zu hohen Dosen, die allgemeine Adynamie, das öfters anfallsweise auftretende Erbrechen, der Speichelfluss, die gelegentlichen flüssigen Defäcationen, die Fortdauer des Bewusstseins und der Reflexe bis zum Tode, die Abwesenheit von Convulsionen, in soweit nicht grössere, rasch das Leben beendende Dosen in Frage kommen, sind geradezu characteristisch für die Intoxication mit sogenannten Herzgiften bei Hunden, Katzen und andern Warmblutern, vorausgesetzt, dass bei letzteren in Folge einer besonderen Organisation nicht manche Erscheinungen, wie z. B. beim Kaninchen das Erbrechen, ausbleiben müssen. Selbst der von Blas constatirte Sectionsbefund deutet auf ein Ergriffensein des Herzens hin, obschon allerdings die von Blas gegebene Beschreibung nicht vollständig zu dem Bilde des bei Herzgiften characteristischen Herzstillstandes stimmt.

Meine eigenen Versuche an Kaninchen und Fröschen (Rana temporaria) lassen gar keinen Zweifel darüber, dass Thevetin und Theveresin exquisite Herzgifte sind, welche in ihrer Giftigkeit sich dem Digitalin und Digitalen nahezu gleichstellen, dagegen vom Digitoxin (Digitalin von Nativelle)

übertroffen werden. \*) Bei Kaninchen tritt zunächst eine starke Verminderung der Schlagzahl des Herzens bei anscheinender Verstärkung der Energie des Herzschlages, später Abnahme der Herzenergie bei Sinken der Pulszahl, endlich der characteristische sogenannte systolische Herzstillstand ein, bei welchem die linke Herzkammer starr und zusammengezogen und die rechte mit Blut gefüllt erscheint. Das Herz ist gleich nach dem Tode vollkommen unempfindlich gegen mechanische, chemische und electrische Reize. Ich übergehe hier natürlich die eigentlichen physiologischen Verhältnisse der Herznerven und begnüge mich, die Identität ihres Verhaltens mit dem bei den erwähnten Digitalisglykosiden beobachteten hervorzuheben. Auch die sonstigen Vergiftungserscheinungen nach Thevetin und Theveresin bei Kaninchen, wie Athemnoth, Speichelfluss stimmen mit dem Intoxicationsbilde der Herzgifte zusammen und stets erfolgt der Stillstand des Herzens früher, als der der Respiration. Der Frosch ist zum Nachweise des Factums, dass Thevetin und Theveresin Herzgifte sind, noch geeigneter als das Kaninchen. Man kann bekanntlich bei demselben durch Entfernung der Spitze des Brustbeins das Herz bloss legen und dessen Veränderungen unter dem Einflusse von Giften genau beobachten. Beim Thevetin und Theveresin macht sich nun sehr rasch eine Herabsetzung der Pulszahl bemerklich. Dieselbe sinkt rapide und gleichzeitig bemerkt man, dass die Herzkammer sich immer weit weniger als unter normalen Verhältnissen ausdehnt. Schliesslich fällt die Zahl der Ventrikelcontractionen mit derjenigen der Vorhofspulsationen nicht mehr zusammen; die Herzkammer macht dann vielleicht in der Minute nur 3 - 4 Contractionen, während die Vorhöfe 36-40 machen; dann steht der Ventrikel im Zustande der Contraction still und unterscheidet sich durch sein blasses Aussehen deutlich von den Vorhöfen, welche nach einigen Minuten fortpulsiren, ebenfalls, aber im Zustande

<sup>\*)</sup> Vgl. Robert Koppe, Untersuchungen über die pharmakologischen Wirkungen des Digitoxins, Digitalins und Digitaleins. Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmacologie. Bd. III. H. 3. u. 4. p. 274. 1875.

der Ausdehnung stillstehen. Der Ventrikel ist dann unempfänglich für die stärksten electrischen Reize. Es giebt einige Abweichungen von dem eben geschilderten gewöhnlichen Verlaufe der Herzwirkung der in Rede stehenden Gifte; ich verzichte auf deren Schilderung, da sie auch beim Digitalin früher beobachtet wurden. Wichtiger ist es, hervorzuheben, dass der mit Thevetin vergiftete Frosch in anderen Beziehungen dasselbe Verhalten, wie ein Digitalin-Frosch zeigt. Es ist ein lange bekanntes Factum, dass ein solcher zu der Zeit, wo sein Herz complet still steht, in seinen übrigen Gebahren besondere Veränderungen nicht zeigt; er reagirt auf Reize wie im normalen Zustande, er hüpft und springt und bei electrischer Reizung zeigen seine Muskeln und Nerven die Fortdauer ihrer Erregbarkeit. Dies Alles sind so auffallende, so prägnante Erscheinungen, dass ein Zweifel über die Zugehörigkeit des Thevetins und Theveresins zu den Herzgiften absolut unmöglich ist.

Fragen wir, wie es sich mit der irritirenden Wirkung unserer Stoffe verhält, so müssen wir nach unseren Versuchen eine solche, sowohl für das Thevetin, als das Theveresin, auf Grund mehrerer Facta in Anspruch nehmen. Wir haben bei unseren Experimenten stets die subcutane Injection der Gifte in Lösung benutzt und wir beobachteten bei Kaninchen, welche Vergiftung mit kleinen Thevetindosen überstanden, Phlegmone und Abscedirung an der Einstichsstelle. Für das Theveresin gebrach es uns für zahlreichere Kaninchenversuche an Material. Dagegen zeigte sich, wenn wir bei Fröschen wässrige Theveresinlösungen unter die Haut des Schenkels brachten, exquisite Röthung an den bezeichneten Stellen. Thevetinlösungen wirken in derselben Weise. Es ist also nach meinen Versuchen ein qualitativer Unterschied in der Wirkung des Thevetins und Theveresins nicht vorhanden; beide sind Herzgifte mit exquisiter locale Entzündung erregender Nebenwirkung.

Auch in Bezug auf die quantitative Giftigkeit des Thevetins und Theveresins kann ich eine erhebliche Differenz nicht zugeben. Schon Blas fand, dass man mit der gleichen Menge

Thevetin und Theveresin, nemlich mit 5 Cg., Hunde tödtlich vergiften kann; doch ist auf das Gewicht der Versuchsthiere nicht Rücksicht genommen und ausserdem ergeben sich in der Dauer der Vergiftung Differenzen. Das mir zu Gebote stehende Material gestattete zwar nicht die Frage von der letalen Dosis für Thevetin und Theveresin mit absoluter Sicherheit zum Abschluss zu bringen; dazu gehören 20 bis 30 Versuche und möglicherweise noch mehr, wozu unsere Giftmenge nicht ausreichte. So viel können wir mit Sicherheit sagen, dass vom Thevetin die Dosis von 1 Cg. Herabsetzung der Herzschlagsfrequenz und der Körperkraft, jedoch keine tödtliche Vergiftung beim ausgewachsenen Kaninchen von 1500 - 1600 g. Körpergewicht hervorbringt, dass dagegen 5 Cg. subcutan applicirt starke Vergiftungserscheinungen und Stillstand des Herzens in 11/2 Std. herbeiführen und dass auch 3 Cg. letale Wirkung haben können, zu deren Zustandekommen freilich eine etwas längere Zeit (31/2 Std.) gehören. Die Wirkung des Theveresins auf Kaninchen erscheint quantitativ der des Thevetins ziemlich gleich. Auch hier ist die Dosis letalis die gleiche, insofern man mit 3-4 Cg. Theveresin den Tod von Kaninchen, welche das angegebene Gewicht besitzen, herbeizuführen vermag. Dass das Theveresin stark toxische Eigenschaften besitzt, geht namentlich aus den Versuchen hervor, welche ich an Fröschen angestellt habe. Wie schon Blas angegeben hat, ist das Theveresin in kaltem Wasser beinah unlöslich. Erwärmt man Theveresin mit Wasser, so schlägt sich beim Erkalten fast die ganze Masse wieder als harziger Kuchen nieder. Obschon also eine so gemachte Lösung nur ganz geringe Mengen von Theveresin enthalten kann, sind dennoch 2-4 Injectionsspritzen voll dieser Flüssigkeit, im Stande, systolischen Herzstillstand bei Fröschen zu produciren. Ich war anfangs der Ansicht, dass es sich hierbei um Spuren von Thevetin handle, welche in dem Spaltungsproducte als Verunreinigungen zurück geblieben wären. Da Thevetin und Theveresin dieselben Farbenreactionen haben, ist eine solche Verunreinigung schwer nachzuweisen. Blas hat indessen schon gezeigt, dass aus einer

solchen Lösung keine Krystalle, d. h. kein Thevetin gewonnen werden kann. Ich habe übrigens den Beweis, dass wirklich das Theveresin Ursache der Vergiftung ist, noch auf eine andere Weise direct geführt. Erwärmt man den Rückstand, welcher aus der erkalteten Lösung sich ausgeschieden hat, noch einmal mit der gleichen Menge Wasser, so erhält man wieder eine Lösung von der gleichen Giftigkeit, was nicht der Fall sein würde, wenn es sich um die Wirkung von verunreinigendem Thevetin handelte. Die zweite und namentlich die dritte Lösung müssten dann erheblich geringer giftig ausfallen. Schliesslich habe ich noch den Rückstand in Alkohol gelöst und unter die Froschhaut gebracht. Auch dieser Rückstand wirkte in intensiver Weise toxisch.

Unter diesen Verhältnissen liegt es nahe, zu vermuthen, dass das Thevetin sich im Organismus in Theveresin umsetze und durch dieses wirke. Diese Ansicht ist bereits von Blas aufgestellt, welcher sogar durch die chemische Analyse der Secrete den Beweis zu liefern hoffte, dass sich das Thevetin in der angedeuteten Weise im Thierkörper veränderte. Es misslang jedoch der Nachweis sowohl des Thevetins als des Theveresins und letzteres konnte auch bei directer Einführung von Theveresin im Urin nicht nachgewiesen werden. Ich meinerseits halte diese Spaltungstheorie für irrthümlich und zwar aus zwei Gründen. Zuerst muss ich darauf hinweisen, dass ich meine Versuche in einer Weise anstellte, dass das Thevetin nicht in Berührung mit Stoffen kam, welchen ein zersetzender Einfluss auf dasselbe zugeschrieben werden kann, wie solches mit der Salzsäure der Fall ist, wenn man das Thevetin direct in den Magen einführt. Bei der von mir stets befolgten Einbringung ins Unterhautzellgewebe ist der Einfluss einer Säure, welche die Spaltung vermitteln könnte, nicht ersichtlich. Als einen zweiten, gegen die Spaltung sprechenden Umstand muss ich das Verhalten der Giftigkeit des Thevetins und Theveresins in quantitativer Beziehung hinstellen. Wäre das Theveresin der schuldige Theil, so müsste dasselbe giftiger als das Thevetin sein, welches letztere noch die Elemente des Traubenzuckers einschliesst.

Meine Versuche ergeben nun aber höchstens eine gleichartige, keineswegs aber eine stärkere Giftigkeit des Theveresins. Die Umstände, welche der genauen Bestimmung der letalen Dosis sich entgegenstellten, sind bereits oben berührt. Soviel aber kann ich mit Bestimmtheit sagen, dass gleiche Gewichtsmengen Theveresin bei etwas kleineren und leichteren Versuchsthieren den Tod regelmässig 1/2-1 Std. später herbeiführten als dieselbe Menge Thevetin bei 1600 g. Körpergewicht. Es scheint dies sogar für eine geringere Wirksamkeit des Thevetins zu sprechen. Da aber die Resistenz der einzelnen Kaninchen gegen Gifte nicht immer dieselbe ist und da bei der Länge und Dauer der Theveresinvergiftung die Resorptionsverhältnisse vielleicht eine Rolle spielen, da der Zeitraum von dem Eintreten intensiver Vergiftungserscheinungen bis zum Tode des Thieres beim Thevetin und Theveresin fast dieselbe Länge hat, so dass fast der ganze Ueberschuss der Zeitdauer der Theveresinvergiftung auf die Periode der Vergiftung fällt, in welcher die Herzschlagverlangsamung das wesentlichste Symptom ist: so will ich vorläufig nicht behaupten, dass das Theveresin vom Thevetin an Giftigkeit übertroffen wird, aber giftiger als Thevetin ist Theveresin unter keinen Umständen. Möglich bleibt es. dass beide Substanzen sich im Organismus in eine gleiche dritte verwandeln; aber für eine solche Voraussetzung fehlt ausser der Gleichartigkeit der Wirkung beider Substanzen jeder Anhaltspunkt, da weitere Zersetzungsproducte des Thevetins und Theveresins nicht bekannt sind.

## Solanin und Solanidin.

Da ich bezüglich der chemischen Eigenschaften des glykosidischen Alkaloïds der Gattung Solanum und hinsichtlich derjenigen seiner Spaltungsproducte neue Thatsachen nicht anzuführen habe, so verweise ich bezüglich derselben auf die Abhandlung von Zwenger und Kindt.\*) Es ist uns nicht

<sup>\*)</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 109, p. 244. Bd. 118, p. 129. Bd. 133, p. 341. Die übrige Literatur vergl. bei A. u. Th. Husemann, Pflanzenstoffe p. 420.

gelungen, die von den genannten Autoren als Solanicin und modificirtes Solanidin bezeichneten Spaltungsproducte in vollkommener Reinheit zu erhalten und beschränkte sich unsere Arbeit daher vorzugsweise auf die Erforschung der Beziehungen des Solanins zu denen des Solanidins. Hervorheben muss ich jedoch, dass ein durch Behandeln von Solanidin mit Chlorwasserstoffsäure erhaltenes unreines Solanicin in den Dosen des Solanidins sich ohne jede toxische Wirkung auf Kaninchen zeigte.

Das Solanin ist der Gegenstand einer verhältnissmässig grossen Anzahl toxicologischer Versuche\*) gewesen, welche hauptsächlich in Deutschland angestellt wurden; auch liegen einige therapeutische Experimente an Kranken vor, ebenfalls deutschen Ursprunges. Diese Studien haben indess keineswegs überall zu einem gleichen Resultate geführt und es ergeben sich daraus sogar derartige Differenzen, dass wir zweifeln müssen, ob das nämliche Präparat von den verschiedenen Forschern benutzt wurde. Solche Widersprüche bieten auch die letzten Arbeiten über Solanin, welche ausführliche Versuchsreihen enthalten, nemlich die Arbeiten von Julius Clarus \*\*) und von Falck sen., welche letztere in der Inauguraldissertation von Falck's Schüler F. A. C. Leydorf\*\*\*) veröffentlicht wurden. Da wir Beispiele haben, dass ein und dieselbe giftige Substanz, je nachdem sie aus verschiedenen Pflanzenspecies dargestellt wurde, Differenzen in ihrer Wirkung zeigt, so war die Möglichkeit gegeben, dass die Abstammung des Solanins einen wesentlichen Einfluss auf die Wirkungsverschiedenheiten, welche die einzelnen Versuchsreihen ergaben, ausgeübt hat. Diese Anschauung, welche schon ein französischer Autor, Moitessier hervorgehoben hat, scheint mir indessen nicht stichhaltig, weil das von mir henutzte aus Kartoffelkeimen dargestellte Solanin in seiner

<sup>\*)</sup> Vgl. Pflanzenstoffe p. 421 und p. 428.

<sup>\*\*)</sup> Journal f. Pharmakodynamik. Bd. I. H. 2. p. 249.

<sup>\*\*\*)</sup> Studien über den Einfluss des Solanins auf Thiere und Menschen. Marburg 1863.

Wirkung auf Kaninchen sich kaum anders verhielt wie das officinelle Extractum Dulcamarae, welches nur vermöge der in ihm enthaltenen sauren Salze auf Schleimhäuten eine stärkere entzündungserregende Wirkung zeigt. Eher könnte noch bezüglich der oben angegebenen neuesten Versuchsreihen die Möglichkeit vorliegen, dass eine Beimengung von Solanidin zum Solanin die Verschiedenheiten in den Versuchsresultaten verschuldet hat. Es hat indessen für die Leser d. Bl. kein Interesse auf die abweichenden Ergebnisse früherer Experimentatoren im Detail einzugehen und mag es genügen darauf hinzuweisen, dass das Verhalten der Pupille, der Thätigkeit des Grosshirns und der örtlichen Action die hauptsächlichsten Punkte sind, in welchen die früheren Beobachter auseinandergehen. Ich gebe jetzt die Resultate meiner Versuche, hinsichtlich deren ich vorausschicken muss, dass ich auch hier mich stets der Einführung des Giftes unter die Haut bediente. Es wurde dabei sowohl das Solanin als das Solanidin als extempore dargestelltes essigsaures Salz in Anwendung gebracht.

Nach meinen Versuchen bewirkt das aus Kartoffelkeimen dargestellte Solanin in entsprechenden Dosen den Tod von Hunden, Katzen, Kaninchen, Tauben, Fröschen und Wassersalamandern. Tauben gegenüber verhält es sich ganz anders wie Morphin und Opium, welche bekanntlich von diesen Thieren in sehr erheblichen Mengen tolerirt werden, ohne dass danach eclatante Vergiftungserscheinungen auftreten, während Solanin schon zu 0,15 g. als Acetat subcutan applicirt schon in 2 Std. den Tod herbeiführen kann. Für Kaninchen stellt sich die tödtliche Gabe des in der oben angegebenen Weise eingeführten Solanins auf weniger als 1 Dgm.

Die Erscheinungen der Solaninvergiftung, welche bei Kaninchen nach Einführung des Giftes unter die Haut schon in 5-10 Min. beginnen, zerfallen in zwei sehr deutlich geschiedene Stadien, von denen das erste als Stadium der Apathie, das zweite als Stadium der Convulsionen bezeichnet werden muss. Das letztgenannte Stadium hat nur eine sehr kurze Dauer und geht dem Tode unmittelbar vorauf. In dem

Stadium der Apathie kommt es weder zu einer ausgebildeten Lähmung, wie sie z. B. Curare und Coniin hervorrufen, noch zu vollkommenem Schlafe oder Sopor, wie wir ihn durch Chloralhydrat oder Morphin eintreten sehen. Es entwickelt sich vielmehr eine starke Herabsetzung der Beweglichkeit, so dass das Thier nur auf äussere Veranlassung seine Stelle wechselt und des Gefühls, so dass das Versuchsthier starke schmerzhafte Eingriffe, wie z. B. Brennen des Ohres erst verhältnissmässig spät mit zweckmässigen Bewegungen beantwortet. Neben dieser Apathie ergiebt sich ziemlich früh schwaches Zittern der Muskeln und ein klonischer Krampf der Kiefermuskeln, bisweilen eigenthümliche, schon früher von Julius Clarus beobachtete Bewegungen des Kopfes nach der Seite oder nach unten. Constant ist in diesem Stadium ein stetig zunehmendes Sinken der Körperwärme, welches 1-2-30 betragen kann. In auffallender Weise betheiligt scheint die Respiration, indem die Zahl der Athemzüge anfangs steigt, später stark sinkt; mit der Abnahme der Athemfrequenz tritt auch Athemnoth (Dyspnoe) ein. Ebenso ist das Herz afficirt; im Anfange ist der Puls etwas beschleunigt, worauf mitunter Verlangsamung folgt, die jedoch bei sehr grossen Dosen ziemlich früh, bei kleinen gegen Ende des ersten Vergiftungsstadiums wieder einer Beschleunigung Platz macht, die stets mit einer starken Verminderung der Energie des Herzschlages sich verbindet. Frühzeitig beobachtet man Röthung der Ohren, später eine immer mehr zunehmende Lividität der sichtbaren Schleimhäute. Eine Veränderung der Pupille kommt in diesem Stadium nicht vor, auch sind während desselben andere Erscheinungen nicht zu beobachten, namentlich findet keine Vermehrung irgend einer Secretion statt. Das zweite Stadium der Solaninvergiftung, welches regelmässig durch Hinstürzen des Versuchsthieres auf die Seite eingeleitet wird, characterisirt sich durch heftige Convulsionen tonischer und klonischer Art, abwechselnd Ausstrecken des ganzen Körpers und der Beine und Zuckungen einzelner Muskeln. Zu gleicher Zeit mit den Krämpfen trat eine bedeutende Erweiterung der Pupille ein. Der Herz-

schlag war in diesem Stadium ausserordentlich schwach oder selbst unfühlbar; indessen hörten die Athembewegungen immer früher auf als die Herzbewegungen und bei sofortiger Eröffnung der Brusthöhle zeigte das Herz stets spontane Contractionen an den Vorhöfen. Dieses convulsivische Stadium ist sehr kurz und dauert in der Regel 5-10 Min., bei Versuchen, wo eine sehr hohe Dosis injicirt war, sogar nur 11/2 Min. Das in den Mastdarm eingelegte Thermometer zeigte nach dem Tode stets eine nicht unerhebliche Steigerung. Die Section wies keine Veränderungen in Bezug auf die Fäulniss und Verwesung nach und ergab keine anderen Erscheinungen wie diejenigen des Erstickungstodes: das Blut war stets ausserordentlich dunkel, flüssig oder bei sehr spät vorgenommener Section in geringem Masse geronnen, das Herz von Blut ausgedehnt, im Uebrigen bald diese, bald jene Körperhöhle von grösserer Blutfülle. Gleich nach dem Tode erschienen Muskeln und Nerven elektrisch reizbar und die peristaltische Bewegung der Eingeweide war erhalten, obschon etwas herabgesetzt.

Bei Tauben sind die Vergiftungserscheinungen im Wesentlichen die nemlichen. Auch bei diesen Versuchsthieren beobachteten wir die beiden deutlich von einander geschiedenen Stadien der Apathie und der Convulsionen. Besonders hervortretend ist bei Tauben die ausserordentliche Schwäche der Beine und die hochgradige Athemnoth im Verlaufe des ersten Stadiums; ausserdem kommt Erbrechen bei diesen Thieren vor, welches meist ziemlich spät auftritt.

Bei Fröschen (Rana temporaria) ist, wenn Solanin in Substanz unter die Haut des Rückens eingeführt wird, eine Schwächung der Motilität vor dem Aufhören der willkührlichen Bewegung unverkennbar; die Thiere liegen dann oft längere Zeit in einem Zustande anscheinend vollkommener Lähmung und machen dann plötzlich, ohne dass irgend welcher äusserer Anlass vorhanden ist, Bewegungen und Fluchtversuche, wobei sie jedoch Sprünge nicht auszuführen vermögen. Wird essigsaures Solanin in Lösung unter die Rückenhaut eingeführt, so werden Motilität und Willkührbewegung anscheinend

gleichzeitig aufgehoben; erst später hört die Reflexerregbarkeit und die Athmung auf, welche letztere frühzeitig schon irregulär wird. Das Herz, dessen Schlagzahl schon frühzeitig sich vermindert, pulsirt noch 2-3 Std. länger und steht in Diastole still; es überdauert selbst die Erregbarkeit der Muskeln und Nerven, welche noch längere Zeit nach dem Erlöschen der Lungenathmung auf elektrischen Reiz reagiren. Unterbindet man an einer Seite die zuführende Arterie der hinteren Extremität, so tritt nichts desto weniger in derselben Paralyse ein.

Ich muss auf Grundlage meiner Versuche dem Solanin eine andere Stelle im System der Gifte zuweisen, wie dies bis jetzt üblich gewesen ist. Viele Autoren sind geneigt. dasselbe als ein reines Narcoticum zu betrachten und einzelne haben dasselbe auch geradezu beim Menschen als schlafmachendes Mittel versucht; so namentlich Fronmüller.\*) Diese therapeutischen Versuche haben freilich zu dem Resultate geführt, dass das Solanin kein gutes Hypnoticum ist und dies stimmt ganz zu meinen Versuchen an Thieren, aus welchen sich ergiebt, dass die Thätigkeit des Grosshirns nicht zuerst und überhaupt nur in einer untergeordneten Weise beeinflusst wird. Wenn die spontanen Bewegungen beim Frosche erst cessiren, nachdem sich ein erheblicher Lähmungszustand ausgebildet hat, wenn beim Kaninchen von einem wirklichen Schlummer oder Halbschlummer nicht die Rede ist, so kann natürlich das Gift nicht als eigentlich betäubendes, d. h. das Bewusstsein direct aufhebendes bezeichnet werden. Es spricht für unsere Anschauung auch das oben betonte Factum, dass Tauben durch kleine Mengen Solanin getödtet werden. Diese Thiere, welche noch Jahre lang leben können, wenn man ihnen das Grosshirn durch Schnitte abgetragen hat, besitzen eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen Gifte, deren Erstwirkung auf das Grosshirn gerichtet ist und können ganz enorme Dosen von Morphin und Opium vertragen, so dass es geradezu fast unmöglich erscheint, die-

<sup>\*)</sup> Deutsche Klinik 1865. No. 40.

selben mit Opium tödtlich zu vergiften.\*) Dass im Verlaufe der Vergiftung eine gewisse Herabsetzung der Sensibilität und der Perception für Schmerzen eintritt, lässt sich allerdings nicht in Abrede stellen; das Zustandekommen dieser Veränderungen findet indessen, wie weiter unten angegeben wird, in einer andern Weise seine Erklärung.

Falck und Leydorf haben das Solanin als eine narkotisch scharfe Substanz bezeichnet. Die Anschauung, dass Solanin eine ausgeprägt scharfe Wirkung besitze, kann ich nicht theilen. Ich habe niemals eine Entzündung an denjenigen Stellen beobachtet, an welchen ich die Lösung des Solaninacetats subcutan applicirte.

Falck und Leydorf haben ihre Anschauung wohl vorzugsweise aus dem Erbrechen abstrahirt, welche das Solanin bei den von ihnen als Versuchsthiere gewählten Tauben constant hervorbrachte. Man hat jedoch, glaube ich, kein Recht, das durch Solanin hervorgerufene Erbrechen von einer entzündlichen Wirkung des Alkaloïds abzuleiten, da unsere Versuche lehren, dass auch nach Einbringung von Solanin in das Unterhautbindegewebe bei Tauben Erbrechen vorkommt, welches sich meist erst nach sehr langer Zeit zeigt und mit entzündlichen Erscheinungen in den ersten Wegen nicht verbunden ist. Das Solanin ist somit weder ein Narcoticum purum noch ein Acre, noch ein Narcoticum acre.

Das hauptsächlichste Symptom der Solaninwirkung ist ohne Zweifel die Herabsetzung der Beweglichkeit und diese ist, wie das Erhaltenbleiben der elektrischen Erregbarkeit der Muskeln und Nerven beweist, auf centrale Ursachen zu beziehen. Das Solanin wirkt vorzugsweise lähmend oder herabsetzend auf die motorischen Centra in der Medulla oblongata. Bei Säugethieren scheint dieser Herabsetzung eine Erregung vorauszugehen, auf welche die eigenthümlichen krampfhaften Bewegungen des Kiefers und des Kopfes zu deuten scheinen. Zu dieser lähmenden Wirkung auf die Bewegungscentra kommt dann noch eine besondere Action auf

<sup>\*)</sup> Vgl. S. Weir Mitchell, American Journ. of medic. Sc. 1869. p. 37.

das Centrum der Athmung und zwar Anfangs wohl eine Reizung, dann aber eine entschiedene Herabsetzung desselben. Die aus diesen beiden Wirkungen resultirenden Phänomene sind einerseits eine bedeutende Abnahme der Muskelthätigkeit und andererseits eine ungenügende Aufnahme von Sauerstoff durch die Athmung. Indem beide Symptome im Laufe der Vergiftung stetig an Intensität zunehmen, häuft sich im Blute allmählig Kohlensäure an und auf diese Anhäufung und die herabgesetzte Oxydation im Organismus überhaupt ist eine grosse Anzahl der im Laufe der Solaninvergiftungen vorkommenden Erscheinungen zu beziehen. Hieraus erklärt sich die sich mehr und mehr entwickelnde Herabsetzung der Sensibilität und die Abnahme der Temperatur im ersten Stadium der Vergiftung und auf der Kohlensäureanhäufung beruht das ganze zweite Stadium der Vergiftung: die kurz vor dem Tode auftretenden Erstickungskrämpfe und die erst in derselben Zeit zur Beobachtung kommende Pupillenerweiterung. Der Sectionsbefund ist, wie oben angedeutet wurde', ein solcher, wie wir ihn überhaupt bei Erstickungen erhalten.

Ich muss noch hervorheben, dass das Solanin auch noch auf das Herznervensystem einwirkt, dass jedoch die Veränderungen der Herzthätigkeit für den Verlauf der Vergiftung nicht von wesentlicher Bedeutung sind. Der Tod erfolgt durch Lähmung des respiratorischen Centrums, nicht aber durch primären Herzstillstand. Die Veränderungen der Athmung und des Herzschlages, wie sie Solanin hervorruft, zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit derjenigen des Nicotins. An den Veränderungen des Herzschlages scheint insbesondere der Nervus vagus, welcher zuerst erregt und später gelähmt wird, daneben auch der Sympathicus betheiligt zu sein.

Gehen wir nun zur Besprechung der durch Solanidin erzeugten Vergiftungserscheinungen über, so haben wir dieselben nur an Kaninchen und Fröschen beobachtet, da das Spaltungsproduct des Solanins uns nicht in so reichem Maasse zu Gebote stand, dass wir mit einer grösseren Anzahl von Thierspecies Experimente machen konnten. Das Solanidin erwies

sich für beide von uns geprüfte Thierarten als tödtliches Gift, welches im Wesentlichen fast genau die nämlichen Erscheinungen wie Solanin hervorbringt. Auch die Solanidinvergiftung verläuft bei Kaninchen in zwei deutlich geschiedenen Stadien. Auch hier bildet sich zuerst ein Zustand von bedeutender Apathie der Versuchsthiere aus. Wirklicher Sopor fehlt in diesem Stadium, doch kommen in demselben zeitweise Perioden vor, wo schmerzhafte Eingriffe relativ langsam zur Wahrnehmung des Versuchsthieres gelangen. Unter zunehmender Verlangsamung der Respiration und Abnahme der Tiefe der Inspirationen findet im Stadium der Apathie gerade wie bei der Solaninvergiftung Anhäufung von Kohlensäure im Blute statt, welche schliesslich zu dem mit Hinstürzen des Thieres beginnenden und nach kurzer Zeit zum Tode führenden convulsivischen Stadium die Veranlassung wird. Indessen bietet dieses Bild doch einige Differenzen von dem der Solaninvergiftung. Bei allen von uns mit Solanidin vergifteten Kaninchen trat Pupillenerweiterung ein, ehe das krampfhafte Stadium sich ausbildete; ja die Mydriasis war sogar eins der ersten Symptome der Solanidinwirkung. In allen Fällen war die Pupillendilatation nicht derartig, dass die Iris bis auf einen schmalen Saum zusammengezogen war; immer aber war sie so ausgesprochen, dass über ihr Vorhandensein ein Zweifel nicht obwalten konnte. Mit diesem mässigen Grade von Mydriasis war vollständige Unempfindlichkeit der Iris gegen Lichtreiz verbunden. Im Stadium der Convulsionen nahm die Pupillenerweiterung bedeutend zu. Locale Application von essigsaurem Solanidin auf die Augenbindehaut wirkte irritirend und brachte keine Pupillenerweiterung zu wege. Ein zweiter Unterschied ergab sich in Hinsicht auf die Temperatur; während beim Solanin Sinken der Eigenwärme bis zum Tode constant war, ergaben beim Solanidin die Messungen im Rectum constant Temperatursteigungen um 1 oder selbst um 20. Dieses Steigen der Eigenwärme contrastirt in auffallender Weise mit dem Mangel spontaner oder krampfhafter Bewegungen im Stadium der Apathie. Vielleicht steht die Temperatursteigerung in Verbindung mit einer stärkeren localen Reizung, welche das

Solanidin veranlasst. In einem Falle, wo ein Kaninchen die Intoxication mit Solanidin überstand, fanden wir an der Injectionsstelle exquisite Zeichen von Entzündung in Form eines Abscesses mit eingedicktem Eiter. In Bezug auf die Veränderungen der Respiration und des Herzschlages ergab das Solanidin keine Abweichungen von den beim Solanin ermittelten.

Das Solanidin steht nach Maassgabe unserer Kaninchenversuche somit in auffallendem Gegensatze zu den oben erwähnten Spaltungsproducten des Hyoscyamins und Atropins (Hyoscin und Tropin), indem die bei der Spaltung der Alkaloïde der Tollkirsche und des Bilsenkrauts in Wegfall kommende Pupillenerweiterung sich bei der Spaltung des Solanins in Solanidin der Wirkung des ersteren geradezu hinzu addirt. Das Vergiftungsbild der mit Solanidin vergifteten Frösche weicht von dem der Solaninvergiftung in keiner Weise ab; doch gelang es nicht gleich gut, wie bei letzterer, durch Einbringung von ungelöstem Solanidin unter die Rückenhaut den Beweis zu liefern, dass die motorischen Centren schon vor der willkührlichen Bewegung in bedeutendem Maasse afficirt waren. Die Reflexaction blieb bei den mit Solanidin vergifteten Fröschen verhältnissmässig lange erhalten. Das Herz war stets das am längsten lebende Organ, das in mehreren Fällen sogar noch länger als in den Solaninversuchen fortschlug Die Lähmung ist beim Solanidin, wie beim Solanin, eine centrale; die Muskeln und peripherischen Nerven behalten ihre electrische Reizbarkeit noch lange Zeit nach dem Eintritte der completen Lähmung.

Hätten wir nur die Froschversuche, so wäre die Möglichkeit gegeben, anzunehmen, dass das Solanin im Körper durch das aus ihm abgespaltene Solanidin wirke. Die bei den mit Solanidin vergifteten Kaninchen beobachteten abweichenden Erscheinungen in Bezug auf Pupillenerweiterung, Eigenwärme und örtliche Reizung machen eine solche Annahme aber von vornherein unwahrscheinlich. Nun ist es aber auffallend, dass bei manchen früheren Versuchen mit Solanin an Thieren und Menschen, welchen das Gift intern

verabreicht wurde, also unter Verhältnissen, wo das Solanin in Contact mit Salzsäure kommt und somit die Möglichkeit einer Abspaltung von Solanidin vorliegt, Symptome hervorgetreten sind, welche dem Solanidin und nicht dem Solanin angehören. Fronmüller einerseits und Leydorf-Falck andererseits haben nicht nur Pupillenerweiterung, sondern auch örtliche Reizungserscheinungen bei ihren Solaninversuchen constatirt, Fronmüller auch leichte Wärmezunahme. Ich habe oben bereits angedeutet, dass ich gerade bei diesen Versuchen die Vermuthung hege, dass nicht völlig reines, sondern mit Solanidin gemengtes Solanin zur Anwendung gekommen sei. Es wird dies für das Fronmüllersche Präparat namentlich sehr wahrscheinlich durch die enorm hohen Dosen, welche Fronmüllers Versuchspersonen ohne besondere Beschwerden zu sich nehmen konnten. Während in Versuchen von Schroff\*) 2 Cg. Solanin Schwere und Eingenommensein des Kopfes, Kopfschmerz, Neigung zum Schlaf beim Unvermögen zu schlafen, Kälte der Extremitäten und grosses Schwächegefühl erzeugten, bewirkten bei Fronmüllers Versuchspersonen 54 Cg. gar keine Erscheinungen und selbst 1 g. wurde ertragen, ohne dass etwas anderes wie Schwindel und nachfolgender Schlaf zur Erscheinung kamen. Die Unterschiede sind hier so gross, dass kaum an individuelle Verschiedenheiten gedacht werden kann. glaube den Grund der Differenzen der Giftwirkung in Schroffs und Fronmüllers Versuchen in einer Verunreinigung des von Fronmüller benutzten Solanins mit Solanidin um so mehr gegeben, als wirklich nach Ausweis meiner Versuche das Solanidin weit schwächer als reines Solanin wirkt: während Kaninchen von 1300 - 1500 g. Schwere nach 2 Dg. Solanin zu Grunde gehen, bringen erst 4-5 Dg. Solanidin überhaupt Vergiftungserscheinungen zu Stande und die letale Dosis liegt in der Nähe von 1 g. Bei Fröschen ist die tödtliche Menge beider Stoffe insofern gleich, als sie zu 4-6 Mg. den Tod herbeiführen können; doch ist der Verlauf

<sup>\*)</sup> Pharmacologie. Erste Aufl. p. 552.

der Vergiftung beim Solanidin ein weit langsamerer und der Tod erfolgt erst in 5-6 Std.

Meine Ermittlungen über die letale Gabe des Solanins und Solanidins stellen es auch ausser Zweifel, dass das in den Magen eingeführte Solanin nicht vermöge des aus ihm abgespaltenen Solanidins giftig wirkt. Würde der Tod durch Solanin nicht durch diesen Körper selbst, sondern durch dessen Spaltungsproduct veranlasst, so müsste das letztere bei subcutaner Einführung in geringeren Gaben als das erstere tödtlich wirken. Da nun aber gerade das Umgekehrte stattfindet und zwar in einer Weise, dass die quantitative Differenz zu Gunsten des Solanins eine sehr bedeutende ist, so lässt sich mit positiver Bestimmtheit behaupten, dass Solanin auch vom Magen aus nicht in Folge vom abgespaltenen Solanidin seine toxische Wirksamkeit entfaltet.

Wir haben im Vorstehenden zwei Gifte aus der Reihe der Pflanzenstoffe kennen gelernt, welche auch giftige Spaltungsproducte liefern. Wir haben in dem einen Falle eine Identität, in dem andern eine sehr bedeutende Analogie der Wirkung des ursprünglichen und des abgeleiteten Körpers constatirt. In beiden Fällen aber konnten wir auch, namentlich in Berücksichtigung der quantitativen Wirkung und der Gleichartigkeit der Action bei Einführung in den Magen und bei subcutaner Injection den Nachweis liefern, dass die primäre Substanz nicht durch den aus ihr entstehenden Spaltungskörper giftig wirkt. Es kann uns natürlich nicht einfallen, aus unseren Versuchsresultaten selbst in Verbindung mit dem über die Wirkung der Helleborus- und Digitalis-Glykoside und deren Spaltungsproducte Bekannten den Schluss zu ziehen, dass es nicht einen Pflanzenstoff geben könne, dessen Wirkung auf den Organismus vermöge Abspaltung eines wirksamen Körpers vor sich gehe. So viel aber können wir als feststehend betonen, dass bis jetzt keine positiven Thatsachen vorliegen, welche das Vorhandensein einer solchen Wirkung eines Stoffes vermöge der Bildung eines Spaltungsproductes stützen, wohl aber mehrfache Beispiele vom Gegentheil.

# Ueber ein dem Colchicin sehr ähnliches Alkaloïd im Bier.

Vorläufige Mittheilung von E. Dannenberg, Apotheker in Fulda.

Beschäftigt mit Versuchen über Nachweis von Colchicin in gerichtlichen Fällen wurde ich veranlasst, ein Bier\*) auf das genannte Alkaloïd zu untersuchen. Dabei bin ich auf einen Körper gestossen, der in seinen Löslichkeitsverhältnissen, wie auch in seinem Verhalten gegen Reagentien die grösste Aehnlichkeit mit Colchicin zeigt. Nur die Reaction gegen Salpetersäure ist etwas abweichend. Auf den Rath des Herrn Professor Otto, dem ich die Sache vorlegte, gebe ich die folgende vorläufige Mittheilung darüber und denke, das Ding weiter zu verfolgen, sobald meine Zeit es erlaubt, da mir noch Rohmaterial derselben Sorte zu Gebote steht.

Das Bier wurde in folgender Weise behandelt: Gegen sechs Liter desselben wurden im Wasserbade bis auf etwa ein Drittel eingedampft mit der Vorsicht, dass gleich zu Anfang die heisse Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron alkalisch und dann mit Weinsäure schwach sauer gemacht wurde. Die erkaltete dunkelbraune Flüssigkeit wurde mit bas. essigs. Blei gefällt und aus dem Filtrate das Blei mit phosphors. Natron entfernt. Das jetzt sehr hell weingelbe Filtrat wurde, weil es stark sauer war, wieder wie oben mit kohlens. Natron und Weinsäure behandelt und zur gewöhnlichen Extractconsistenz verdunstet. Dieses Extract wurde, weil es sich in gewöhnlichem Weingeist (0,83) fast ganz auflöste, mit absolutem Weingeist behandelt, allein auch das hatte seine Schwierigkeiten: Um überhaupt es damit anreiben und darin vertheilen zu können, musste es etwas verdünnt werden; ging diese Verdünnung zu weit, so löste sich Alles auf. Indess gelang es doch, durch sorgfältiges Verreiben eine ziemlich gleichförmige Mischung zu erhalten, aus welcher, als etwa das dreifache Volum Weingeist darin war, das Ungelöste

<sup>\*)</sup> Die nähere Bezeichnung des Bieres, sowie der Firma, von welcher es stammt, behalte ich mir für später vor.

D.

anfing, sich in Klumpen zusammenzuballen. Sofortiger weiterer Zusatz von Weingeist, so lange dieser noch etwas fällte, hätte unmässig viel davon erfordert. Ich liess daher, als jene Klumpen anfingen sich zu bilden, ruhig stehen und goss dann die klare braune Flüssigkeit ab, concentrirte wieder durch Destillation und Verdunsten, behandelte den Rest von Neuem mit abs. Weingeist u. s. f., im Ganzen viermal, wo dann endlich ein in abs. Weingeist lösliches Extract erhalten wurde, welches, nun im Wasserbade vollständig von allem Weingeist befreit, nach dem Erkalten eine brüchige, fast pulverisirbare Masse darstellte. Ein Pröbchen in Wasser gelöst, reagirte sauer. Aether zog daraus soviel extractive Stoffe aus, dass nicht daran zu denken war, seinen Abdampfrückstand mit Reagentien zu prüfen. Ich versuchte daher Ausschütteln mit Chloroform und erhielt damit einen in dünner Lage (in einem Unzenglase) farblosen Auszug, der beim Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand liess. Nun wurde das ganze alkoholische Extract in soviel Wasser gelöst, dass es soeben richtig flüssig war und dreimal hinter einander mit je dem gleichen Volum Chloroform ausgeschüttelt. (Selbstverständlich war sowohl der Aether, als auch das Chloroform vorher möglichst sorgfältig von Weingeist befreit. Wassergehalt Beider schadet nicht, da sie ja beim Schütteln mit wässriger Lösung doch davon aufnehmen). Nach dem Abdestilliren des Chloroforms wurde das Restchen der Lösung in einer kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade möglichst getrocknet. Es blieb ein hellbrauner, klebriger, dünner Ueberzug an den Wänden der Schale. Dieser wurde in Wasser gelöst, seine nicht starke aber deutliche saure Reaction constatirt und diese Lösung nun, da der Uebergang aus saurer wässriger Lösung in Aether für Colchicin wesentlich characteristisch ist, mit Aether ausgeschüttelt in der Weise, dass der erste Auszug (mit etwa drei Volum Aether) bei Seite gestellt und dann noch dreimal mit je dem fünf- bis sechsfachen Volum Aether ausgeschüttelt wurde. Diese vereinigten Aetherlösungen gaben

E. Dannenberg, Ein dem Colchicin sehr ähnlich. Alkaloid im Bier. 413 einen ähnlichen, doch schwächeren, Ueberzug im Schälchen,

wie die Chloroformlösung.

Diesen Aetherrückstand benutzte ich zunächst zu Reactionsversuchen, die in bekannter Weise auf einer Glasplatte ausgeführt wurden. Eine Lösung von reinem Colchicin diente gleich daneben zu Gegenversuchen. Bemerkt sei noch, dass die Substanz bitter schmeckte und mit der Lupe keine Krystallisation erkennen liess. Das Verhalten von Gerbstoff, Jodlösung, Platinchlorid, Goldchlorid, Phosphormolybdänsäure war genau dasselbe, wie in der Colchicinlösung (auch Flückiger's Reaction mit Kaliumquecksilberjodid\*) verhielt sich entsprechend, wie Herr Prof. Otto mir schrieb; ich hatte sie nicht versucht). Salpetersäure löste die Substanz mit schmutzig gelber Farbe und hinzufliessende concentrirte Schwefelsäure brachte eine Farbenveränderung hervor, die aber nicht blau war, wie sie für Colchicin verlangt wird, sondern rosenroth (rothviolett). Das Gelingen dieser Reaction scheint übrigens an gewisse, mir noch unbekannte Bedingungen geknüpft zu sein, denn von fünf Versuchen gelangen nur zwei. Starke Salpetersäure (1,48) löste den Stoff ebenfalls mit schön rothvioletter Farbe (statt blau, oder blauviolett bei Colchicin) und schon der vor der Flüssigkeit aus dem Salpetersäure-Gefässe fliessende Dampf der Säure brachte diese Färbung hervor. Wurde ein Tropfen der Lösung der Substanz in einem Porzellanschälchen durch Hinundherneigen soweit vertheilt, als er reichte und dann eintrocknen gelassen, so wurde die auf diese Weise überzogene Parthie der Schale durch den Säuredampf aufs schönste und zarteste rosenroth angehaucht. Flüssige Säure änderte hier dann Nichts mehr.

Wenn die Substanz trotz diesem abweichenden Verhalten der Salpetersäure dennoch Colchicin war, so musste die mit Aether ausgeschüttelte wässrige Lösung noch viel davon enthalten, da Colchicin bekanntlich sehr unvollständig in Aether

<sup>\*)</sup> Bunzl. Pharm. Zeit. 1875. No. 102.

übergeht. In der That zeigte sie nach dem Verdunsten ganz dieselben Reactionen, wie der Aetherauszug, vielleicht noch intensiver.

Es war also nur die roth violette Färbung mit Salpetersäure, welche den fraglichen Stoff von Colchicin unterschied. In Wasser und Weingeist löslich, aus saurer wässriger Lösung in Chloroform sowohl, wie in Aether, in letzteren schwierig, übergehend, das Verhalten gegen die andern genannten Reagentien, dies Alles passte auf Colchicin.

Was dieser Stoff ist, d. h. aus welchem dem Biere zugesetzten Bestandtheile desselben er herrührt, vermag ich vorerst nicht zu sagen, ebensowenig, ob die (bis jetzt einzige abweichende) Reaction mit Salpetersäure nicht etwa durch gleichzeitige Anwesenheit irgend eines der normalen Bierbestandtheile bedingt ist, und dennoch von Colchicin herrührt. Ich vermuthe Letzteres und hoffe, bei Wiederholung der Arbeit mit grösserer Menge Bier darüber Aufschluss zu erhalten. Bemerken will ich schon hier, dass ich bei meinen Eingangs erwähnten Versuchen bereits wiederholt rothviolette Färbung des Colchicins durch Salpetersäure gesehen habe, nemlich nach der Abscheidung desselben aus Fleischsubstanzen in grosser Verdünnung (1 Colchicin auf 15 - 20000 frisches Fleisch), wo von den generellen Reagentien nur Gerbstoff noch eine kaum sichtbare Trübung hervorbrachte. Im vorliegenden Falle war aber keine solche Spur vorhanden, denn die Niederschläge erfolgten recht deutlich, sogar der mit Platinchlorid.

## Ueber das Kosin.

Von Prof. Dr. Buchheim in Giessen.

Der grosse Vortheil, welchen der Gebrauch des Morphins, Chinins u. s. w. vor dem des Opiums, der Chinarinde u. s. w. darbietet, gab vielfache Veranlassung dazu, auch die wirksamen Bestandtheile anderer Drogen im isolirten Zustande anzuwenden. Da gerade die Kosoblüthen zum Zweck der Abtreibung der Bandwürmer in sehr grossen Dosen angewendet werden müssen und das Einnehmen einer so grossen Menge einer übel schmeckenden Arznei sehr unangenehm ist, nicht selten auch Erbrechen hervorruft, so schien die Darstellung des Kosins auch für therapeutische Zwecke einen Fortschritt in Aussicht zu stellen. Dabei war jedoch ein wichtiger Umstand nicht zu übersehen. Das Morphin, Chinin u. s. w. sollen, in den Darmcanal gebracht, von da aus in das Blut übergehen, um dort zur Wirkung zu gelangen. Dazu eignen sie sich im isolirten Zustande, namentlich in Form leicht löslicher Salze ungleich besser, als in den Drogen, wo sie von zahlreichen anderen Stoffen eingeschlossen sind, aus denen sie durch die Verdauungssäfte nicht immer leicht und vollständig ausgezogen werden können.

Anders verhält es sich bei den Bandwurmmitteln. Diese sollen nicht in das Blut übergehen, sondern in dem Darmcanale, dem Wohnsitze des Bandwurms, ihre Wirkung äussern. Da nun der Bandwurm, der seinen gewöhnlichen Aufenthaltsort im Dünndarme hat, sich beim Gebrauche eines Bandwurmmittels, um diesem auszuweichen, in den untersten Theil des Dickdarms zurückzieht, so muss ihm das Mittel bis dahin folgen. Wenn wir aber den wirksamen Bestandtheil eines Bandwurmmittels isoliren, ihn also in eine leichter resorbirbare Form bringen, so wird jener Zweck durchaus nicht gefördert. Dazu kommt, dass das Abgehen des Bandwurms nicht von der Wirkung des Bandwurmmittels allein, sondern noch von anderen Umständen, z. B. der jeweiligen Anfüllung des Dickdarmes, der Consistenz der Darmcontenta u. s. w. abhängt, die wir nicht immer ganz nach Belieben herbeizuführen vermögen. Deshalb können wir auch bei keinem der bisher gebräuchlichen Bandwurmmittel mit Sicherheit auf das Abgehen des Bandwurms rechnen.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass die wirksamen Bestandtheile der vegetabilischen Bandwurmmittel im isolirten Zustande nur in Bezug auf die Bequemlichkeit des Einnehmens Vorzüge vor den entsprechenden Drogen besitzen, aber nicht hinsichtlich der Sicherheit ihrer Wirkung, Bei einer Vergleichung des von Dr. Bedall dargestellten Kosins mit dem von E. Merck gewonnenen krystallisirten Präparate, sagt Herr Prof. Flückiger\*), indem er sich auf eine von mir ihm gemachte Mittheilung beruft, dass das Merck'sche krystallisirte Kosin die wurmtreibende Wirkung in unvergleichlich geringerem Grade äussere, als das bisher übliche Bedall'sche Präparat und daher als Arzneimittel kaum eine Zukunft zu haben scheine.

Wenn ich auch bei den wenigen Versuchen, bei denen ich das Merck'sche Präparat bisher anzuwenden Gelegenheit hatte, keinen positiven Erfolg erreichen konnte, so möchte ich dem obigen Ausspruche meines verehrten Herrn Collegen doch noch nicht beitreten. Das Bedall'sche Präparat ist schon seit einer Reihe von Jahren in Gebrauch, das Merck'sche erst seit kurzer Zeit. Wenn also mit dem ersteren bereits eine Anzahl günstiger Erfolge erzielt worden ist, mit dem letzteren noch nicht, so halte ich dies nicht für einen Beweis der Unbrauchbarkeit desselben.

Ich möchte den Werth des Merck'schen Kosin's nicht geringer anschlagen, als den des Bedall'schen. Beide Präparate stehen sich ohne Zweifel sehr nahe. Flückiger giebt selbst an, dass er aus dem Bedall'schen Präparate mit Hülfe von Eisessig gelbe Krystalle erhalten habe, welche er für identisch mit dem Merck'schen Kosin hält. Der übrige, nicht krystallisirbare Theil des Bedall'schen Präparates zeigt aber in seinen Eigenschaften, besonders in seinen Löslichkeitsverhältnissen, so grosse Aehnlichkeit mit dem krystallisirten Kosin, dass man ihn kaum für etwas Anderes, als für ein etwas verändertes Kosin halten kann. Den Grund dieser theilweisen Veränderung glaube ich in einer zu energischen Einwirkung des bei der Darstellung des Bedall'schen Präparates angewandten Kalkes suchen zu müssen, in Folge deren ein Theil flüchtiger Fettsäure abgespalten wird. Letztere, welche dem Niederschlage hartnäckig anhängt, ist auch wohl die Ursache seines unangenehmen Geruches.

<sup>\*)</sup> Dieses Archiv. Jahrg. 1874. Bd. 205. S. 205.

Wir haben daher allen Grund, das Merck'sche Kosin für den reinen wirksamen Bestandtheil der Kosoblüthen zu halten. Um die chemische Constitution desselben kennen zu lernen, werden wir es mit der Filixsäure, dem wirksamen Bestandtheile der Farrnkrautwurzel vergleichen müssen. Beide Stoffe besitzen eine gleiche Wirkung, die sie wahrscheinlich einem gleichartigen chemischen Aufbaue verdanken.

Für den arzneilichen Gebrauch ist das Merck'sche Präparat besser geeignet als das Bedall'sche, welches als sehr leichtes, lockeres, unangenehm nach flüchtigen Fettsäuren riechendes Pulver, entweder in Pillenform gebracht, oder in eine Oblate gehüllt werden muss, während das geschmack- und geruchlose Merck'sche Kosin in einfacher Verreibung mit Zucker genommen werden kann.

Giessen, den 18. Febr. 1876.

## Popp's Magenmittel.\*)

Von A. Streitwolf, Apotheker in Heide.

Bezugnehmend auf die Wittstein'sche Untersuchung des Popp'schen Pulvers gegen Magenkatarrh theile ich Ihnen zur Erläuterung des Falls Folgendes mit und ersuche um Aufnahme im Archiv.

Vor etwa 1½ Jahren wurde mir von der hiesigen Polizeibehörde ein Pulver, eirea 2 g. wiegend, zur Untersuchung übergeben. Die Untersuchung ergab Schwefeleisen mit Spuren von metallischem Eisen, Sand etc. Ich gab daher mein Gutachten dahin ab, dass das Pulver rohes Schwefeleisen sei, muthmasslich in der Weise bereitet, dass an glühende Eisenstangen Schwefel gehalten sei, und das Abtröpfelnde aufgefangen und gepulvert sei.

In der darauf gegen Popp eingeleiteten gerichtlichen Untersuchung gab derselbe, nach der Bereitung des Mittels gefragt, an, dass er Eisen glühe und Schwefel daran halte.

<sup>\*)</sup> Zu S. 18 dieses Bandes. Arch. d. Pharm. VIII. Bds. 5. Heft.

Da nun der Verkauf von Schwefeleisen frei ist, selbiges überhaupt auch kein Arzneimittel, so wurde die erste Anklage wegen unbefugten Verkaufs eines Arzneimittels fallen gelassen, und die Anklage wegen Betrugs erhoben. Von der Strafkammer des Kreisgerichts zu Itzehoe wurde Popp jedoch frei gesprochen.

Ob Popp jetzt sein Mittel verändert hat und Ferr. hydrog. reduct. anwendet oder ein Gemenge davon mit Schwefeleisen, ist mir nicht bekannt. Da ich den Werth des fraglichen Pulvers per Pfund auf 30 Pf. angab, so machte Herr Popp mir das Anerbieten, ihm für einen höhern Preis, wie 30 Pf. das Schwefeleisen zu liefern, noch dazu, weil die Bereitung nicht angenehm sei. Ich lehnte dies natürlich ab, muthmasse jedoch, dass er jetzt von einem kleinen Droguisten bezieht, der ihn vielleicht den Rath gegeben hat, Ferr. reduct. mit zu gebrauchen.

### Untersuchung einiger Geheimmittel.

Von G. C. Wittstein.

### 1. Die Siggelkow'schen Haarmittel.

Der Hamburger Bader Heinrich Siggelkow, bekannt durch seine wiederholten Rundreisen in Deutschland zum Zweck der Ertheilung von Rath und Hülfe an Haarleidende und Haarbedürftige, tauchte auch mehr als einmal in München auf, erfreute sich hier eines mehr als gewöhnlichen Zulaufs, namentlich aus den "gebildeten" Schichten der Bevölkerung, und diesem Umstande verdanke ich die nähere Bekanntschaft mit den Mitteln des Haardoctors. Es sind ihrer drei, nemlich zwei Haarbalsame und eine Haarpommade; doch weiss ich nicht, ob S. nicht auch noch über andere Mittel verfügt.

Der Haarbalsam No. 1, empfohlen zur Stärkung des Haarbodens und der unthätig gewordenen Haarwurzeln, erwies sich als ordinärer saurer, kaum 6 Proc. Alkohol enthaltender Rothwein. Die 150 g. enthaltende Flasche kostet 4 Mark; wirklicher Werth 20 Pfennige.

Der Haarbalsam No. 2 ist ebenfalls ordinärer Rothwein, worin aber 2 Proc. Tannin aufgelöst sind.

Die Haarpommade, zur Beförderung des Haarwuchses jeden Morgen den Kopf damit einzureiben, ist eine Mischung von 1 Theil weingeistigem Chinarindenextract und 8 Theilen Schweinefett.

## Alpenkräuter-Eisenbitter. (Bitter ferrugineux).

Von Apotheker A. F. Dennler in Interlaken.

Dieser "würdige College" wohnt allerdings so recht mitten in der grossartigsten Alpenwelt, hätte daher die beste Gelegenheit, sich mit den kostbarsten Alpenkräutern zu versehen, und daraus einen Schnaps zu bereiten. Allein er hat, wie wir sogleich sehen werden, sich die Sache viel bequemer gemacht und einen neuen Beweis dafür geliefert, dass der Geheimmittelschwindel ohne Lüge nicht bestehen kann.

Das Präparat bildet eine bräunlich-gelbliche, geistig und aromatisch, nach Anis riechende, geistig, aromatisch, bitter und hinterher sehr schwach zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit, und wird angerühmt gegen Bleichsucht, Blutarmuth, Schwächezustände etc.

Nach der bei mir von Herrn Lorenz Geyer vorgenommenen Untersuchung ist dasselbe eine Lösung von

1 Proc. Aloë,

0,12 , Eisenvitriol

und einigen Tropfen Anisöl in verdünntem Weingeist.

Da weder die Aloë, noch der Anis auf den Alpen vorkommt, so muss Herr Dennler es sich schon gefallen lassen, dass ich ihn der geflissentlichen Unwahrheit bezichtige.

Für die 350 g. enthaltende Flasche lässt er sich 2 M. 40 Pf. (3 Frcs.) bezahlen; wirklicher Werth (incl. Flasche) 40 Pf.

## Notiz über sogenanntes Holzöl.

Von F. A. Flückiger.

Ich habe gefunden, dass das ätherische Oel des Dipterocarpus-Balsams, welcher als Gurjunbalsam oder Holzöl (Wood-oil) bekannter ist, sich in hohem Grade dadurch auszeichnet, dass es, in ungefähr 20 Theilen Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einem Tropfen eines erkalteten Gemenges gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure gemischt, prachtvolle violette Färbung annimmt. Ein einziger Tropfen des ätherischen Oeles genügt, um diese Reaction vorzuführen und die Färbung hält sich während einiger Stunden. Sie wird durch die Gegenwart des Harzes nicht verhindert, auch nicht durch Copaivabalsam, so dass man die Reaction ebenso gut eintreten sieht, wenn man den rohen Gurjun-Balsam nimmt, statt des daraus destillirten Oeles, so wie auch, wenn derselbe mit achtmal mehr Copaivabalsam vermischt ist.

Die Reaction eignet sich daher, ganz abgesehen von andern Unterschieden, sehr gut zur Erkennung von Dipterocarpus-Balsam in Copaiva. Unter denselben Umständen werden Leberthran und Baldrianöl ebenso schön violett gefärbt, aber nur sehr vorübergehend; um bei der Prüfung den Thran auszuschliessen, empfiehlt es sich, das ätherische Oel abzudestilliren, was freilich bei dem hohen Siedepunkte (250°—260°) desselben kein leichtes angenehmes Geschäft ist. Doch genügen ja wenige Tropfen zur Prüfung.

Wenn nun dennoch Wood-oil getroffen wird, welches meinen Angaben nicht entspricht, so wäre es denkbar, dass vielleicht einzelne Dipterocarpusbäume einen abweichenden Balsam liefern. Derselbe wird in sehr grosser Menge von folgenden Arten gewonnen:

1) Dipterocarpus turbinatus Gärtner (Synonym: D. laevis Hamilton, D. indicus Beddome).

- 2) D. incanus Roxburgh.
- 4) D. zeylanicus Thwaites. 5) D. hispidus Thw.
- 6) D. trinervis Blume.
- 8) D. littoralis Bl.
- 3) D. alatus Roxb.

  - 7) D. gracilis Blume.
  - 9) D. retusus Bl.

Alle diese Arten sind in Indien und dem Archipelagus, No. 8 sogar bis nach den Philippinen verbreitet und ihre Harzsäfte dienen sehr allgemein als Firniss, daher der Name Holzöl. Es lässt sich von vornherein kaum annehmen, dass alle diese Bäume eben so wenig, als die verschiedenen Abietineen-Arten, einen chemisch und physicalisch in allen Fällen identischen Harzsaft geben, doch hatte ich bisher nur in so ferne Gelegenheit, bezügliche Andeutungen zu treffen, als ich aus unzweifelhaft echtem Dipterocarpus - Balsam selbst destillirtes Oel rechts drehend gefunden habe, während Werner, welcher zuerst Gurjunbalsam chemisch untersucht hat (1862), das Oel links drehend nennt. Es ist nun wohl möglich, dass auch in Bezug auf die von mir ermittelte Farbenreaction Unterschiede vorkommen, doch habe ich sie an verschiedenen von mir im Laufe der Zeit verglichenen Proben von Wood-oil bestätigt gefunden. Man mag nun über derartige Farbenreactionen denken wie man will, so gewährt diese hier in Frage stehende doch wohl unläugbar practischen Nutzen, bis sie durch bessere Kennzeichen ersetzt wird.

Ein anderer Grund, welcher am Ausbleiben der gedachten Reaction Schuld sein kann, ist in der Möglichkeit zu suchen, dass noch andere Flüssigkeiten als Dipterocarpus-Harzsaft zu gleichen Zwecken dienen. So wird in Südindien der Balsam von Hardwickia pinnata Roxb., aus der Familie der Leguminosen, in denselben Fällen medicinisch angewendet wie der Copaivabalsam; doch ist mir nicht bekannt, dass er dort Wood-oil genannt werde. Der Hardwickia-Balsam, den ich in einer authentischen Probe vor mir habe, ist nicht fluorescirend wie derjenige von Dipterocarpus und färbt sich in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit dem oben angegebenen Säuregemische nur gelb.\*)

<sup>\*)</sup> Pharmacographia 206.

Es giebt aber auch ein fettes Oel, das in Ostasien in ganz ungeheurer Menge technische Verwendung zum Anstreichen und Kalfatern, als Firniss, auch als drastisches Heilmittel findet und sehr allgemein Wood-oil heisst. Dieses Oel wird aus den Saamen Aleurites cordata, Müller Argoviensis\*) (Synonyme: Dryandra cordata Thunberg, Elaeococca Vernicia Sprgl, Elaeococca verrucosa Adr. Jussieu), eines Baumes aus der Familie der Euphorbiaceen, gewonnen. Der Baum ist in China und Japan gemein von sehr characteristischem Aussehen und in China allgemein als Tung-Baum bekannt\*\*); Kämpfer traf ihn schon vor 200 Jahren in Japan unter dem Namen Abrasin. Wie riesig der Verbrauch dieses Oeles ist, geht daraus hervor, dass 1871 allein aus Hankeu (Hankow), dem grossen Haupthandelsplatze Centralchinas, am untern Yang-tse-Kiang, über 38 Millionen Pfund desselben ausgeführt worden sind, d. h. nicht in das Ausland, sondern nur nach den östlichen Provinzen Chinas. Die Oele der Saamen von Ricinus und Croton Tiglium weichen in ihrem chemischen Verhalten und in Hinsicht der physiologischen Wirkung auf das wesentlichste von der Mehrzahl der übrigen genauer bekannten Oele ab; wie weit solche Eigenthümlichkeiten in der Familie der Euphorbiaceen überhaupt vorkommen, ist eine Frage, welche noch der Beantwortung harrt. Jedenfalls aber liegt in diesem "Holzöle" des Tungbaumes ebenfalls ein äusserst merkwürdiges Fett vor, wie die von Cloëz ausgeführten Versuche \*\*\*) zeigen. Dieser Chemiker erhielt aus den Saamenkernen der Aleurites cordata vermittelst Schwefelkohlenstoff 41 pC. des fetten unterhalb  $+32^{\circ}$  krystallinisch erstarrenden Oeles. Zieht man dagegen die Saamen mit Aether aus, so erhält man ein selbst bei - 180 nicht fest werdendes Oel; wunderbarer Weise aber verwandelt sich dasselbe, mag es durch Pressung oder vermittelst eines der genannten Lösungs-

<sup>\*)</sup> Prodr. XV. 2. pag. 724.

<sup>\*\*)</sup> F. von Richthofen, in Petermann's Geog. Mittheilungen 1873. 296.

<sup>\*\*\*)</sup> Comptes rendus 1875, Septembre. Nr. 11. p. 469 - 472.

mittel dargestellt sein, an der Luft auf 200° erhitzt, plötzlich in eine feste durchsichtige Gallerte, die sich nunmehr wie das Linoxyn aus Leinöl weder in Aether, noch in Schwefelkohlenstoff auflöst. Diese Umwandlung geht auch bei Luftabschluss durch den alleinigen Einfluss des Lichtes in wenigen Tagen vor sich; es ist daher begreiflich, dass sich das Tungöl im höchsten Grade zu Firnissen eignet. Dasselbe trocknet noch weit rascher als das Leinöl; die darin hauptsächlich vorhandene Säure wurde in Krystallen erhalten, welche bei 44° schmelzen, aber sehr rasch verharzen, also jedenfalls nicht Leinölsäure sind.

In mancher Hinsicht erinnert dieses chinesische Holzöl auch an das sonderbare Axin oder Age der Mexicaner, welches 1860 von Hoppe-Seyler untersucht worden ist.\*)

Alle diese Oele scheinen darin übereinzustimmen, dass sie jenen eigenthümlichen Körper liefern, den Mulder als Linoxyn bezeichnet hat.

## Kurze Bemerkung über das Alter privilegirter Apotheken in Deutschland.

Von E. Romminger in Königsberg i/Pr.

Schon öfter hat es sich ergeben, dass unsere Kultur nicht so ganz neu ist, als viele zu glauben geneigt sind, weil Urkunden entweder nichts davon ergeben, oder weil die Urkunden eben verloren gegangen sind. Eine Menge noch jetzt bestehender Einrichtungen sind keineswegs neu, sondern gehen bis in ferne Zeiten zurück. So hat man namentlich gemeint, die Apotheken seien erst seit dem Ende des 15. Jahrhunderts vorhanden, und wenn auch vorher hier und da einmal ein Apotheker erwähnt wird, so seien dies doch nur sogenannte Materialwaarenhändler gewesen. Ein Urtheil dieser Art ist

<sup>\*)</sup> Gmelin, Organ. Chemie VII, 1471; auch das Nin-Fett aus Yucatan, beschrieben von Dondé, Ph. Journ. IV (1874 Apr. 18) 836 möchte hierher gehören.

aber nur aus einer Unkunde der Handelsverhältnisse jener Zeit hervorgegangen. Was wir jetzt Materialwaaren nennen, gehörte in alten Zeiten zur Kaufmannswaare, oder, wie es damals hiess, "Kaufmannschaft", deren Begriff genau begrenzt war. Damit durfte nur der Kaufmann handeln, aber in den Hansestädten und wahrscheinlich auch in den übrigen in keinen geringeren Quantitäten verkaufen als: Pfeffer ein Lisspfund; Nelken oder Ingwer vier Pfund; Saffran, Muskatennüsse, Muskatenblumen, Zitwersaamen und alle andern Gewürze zwei Pfund; Reiss, Mandeln, Pfefferkümmel, Lorbeeren und Büchsenkraut (Schiesspulver, wurde schon 1330 verkauft) von jedem einen Centner; Rosinen und Feigen in halben Körben; Oel nicht unter zwei Pfunden. Geringere Quantitäten dieser Kaufmannswaaren durfte nur der Krämer verkaufen, aber niemand anders, und wenn irgend ein Apotheker versucht hätte, mit diesen Waaren zu handeln, so hätte das der Krämer in keinem Falle geduldet und der Rath der betreffenden Stadt hätte den Apotheker deshalb in Strafe nehmen müssen. Allerdings aber gehörte damals noch vieles zum Geschäfte des Apothekers, was späterhin sich als besondere Geschäftszweige davon abgesondert hat.

Ausser dem Verkaufe und der Anfertigung von Arzeneien aller Art, gehörte dazu die Anfertigung von Spirituosen, vielleicht auch des gewürzten Weins, die Anfertigung und der Verkauf aller Arten von Parfümerien und Räucherwerk, die Anfertigung und der Verkauf der in Zucker eingemachten oder mit Zucker überzogenen Sachen, damals "Gekräute" genannt und die Anfertigung und der Verkauf des gefärbten Wachses zum Siegeln. Das Geschäft war also, auch ohne die Materialwaaren, ausgedehnt genug.

Die Markgrafen Otto, Konrad u. Johann stellten am 1. April 1303 zu Vietmannsdorf im Lande Templin am Rande des grossen Werbellinwaldes, woselbst sie sich grade der Jagd halber aufhielten, eine Urkunde aus, durch welche sie ihrem lieben Walther dem Jüngeren, Bürger zu Prenzlau, dem Aushändiger besagter Urkunde, die Apotheke daselbst mit allem Rechte verleihen, sie zu besitzen und zu verwalten. Aus

besonderer Gnade fügen sie noch hinzu, dass keinem Menschen erlaubt sein solle, rund um besagte Stadt und Ort auf zehn Meilen Weite eine andere Apotheke einzurichten oder zu erbauen. Ueberdies soll er (Walther) das Erbe, welches er jetzt in der Stadt hat, oder in Zukunft haben möchte, ruhig und frei besitzen, ebenso seine Söhne und Erben.

Im Original lautet die Urkunde folgendermaassen:

Nos Otto et Conradus et Johannes, dei gratia Brandenburgensis et de landesberc Marchiones. Cum manifesta recognitionem tenore presencium protestamur, quod dilecto nobis Walthero Juniori, ciui in Prinzelaw, Exhibitori presencium, apotecam ibidem pleno jure contulimus possidendam, et quiete et pacifice gubernandam. Adjicientes ex gracia et fauore speciali, quod nulli hominum licet aut licebit quomodolibet quod possit aut debeat circum quaque huic predicte ciuitati et loco construere vel edificare ad decem miliaria aliam Apotecam. Preterea hereditatem suam, quam nunc habet in civitate eadem aut in posterum eum habere continget, hanc ipse et sui pueri seu heredes quieta possessione et liberaliter possidendam modis omnibus possidebunt. In huius rei euidenciam presens damus scriptum nostris sigillis roboratum. Testes huius rei sunt: Conradus Rauen. dapifer, Conradus de Redere, Tzoelis de Wedele, Johannes de Sydow, milites, et quam plures alii fide digni. Actum et datum in Vitemanstorp Anno domini M. CCC. III., secunda feria post festum Palmarum, per manum domini Zsacarii.

(Nach dem Original im Herzogl. Gesammtarchive zu Dessau. Pergament mit beiden anhängenden Siegeln der beiden erstgenannten Markgrafen, das dritte Siegel ist abgefallen.)

Man wird wohl nicht auf den Einfall kommen, hier in der "Apotheke" einen Materialwaarenladen zu vermuthen, denn dergleichen hat es nicht allein in Prenzlau mehr als einen gegeben, sondern es wäre auch völlig sinnlos gewesen, sie auf zehn Meilen in der Runde um Prenzlau zu verbieten, was der Markgraf ohnehin nicht konnte, da die Krämer in allen Städten unter dem Rathe standen und dieser sich in Bezug auf sie (und seine Rechte überhaupt) nichts vorschreiben liess. Freilich war es arg genug, dass man zehn Meilen weit gehen konnte, ehe man eine Apotheke fand, es beweiset dies, dass dieselben eben noch selten und ohne Zweifel nur in den bedeutenderen Städten anzutreffen waren. Uebrigens ist es möglich und sogar wahrscheinlich, dass das oben angeführte nicht das erste Privilegium der Prenzlauschen Apotheke war, denn nicht allein findet sich vom Jahre 1329 für den derzeitigen Apotheker eine fast ganz gleichlautende Bestätigung der Apotheke, welche ebensogut die bereits vorhandene Apotheke voraussetzt, wie die obige Urkunde, sondern es ist auch zu vermuthen, dass schon Walther der Aeltere die Apotheke besessen habe, da sie immer von dem Vater auf den Sohn forterbte.

Somit möchte das Vorhandensein privilegirter Apotheken zu Ende des dreizehnten Jahrhunderts in der Mark kaum mehr zweifelhaft sein, zu Anfang des vierzehnten Jahrhunderts ist es hiermit urkundlich bewiesen.

#### Eine Arzeneitaxe aus dem 17. Jahrhundert.

Mitgetheilt von G. Krause, Dr. phil.

Gegenüber der jetzigen voluminösen Series medicaminum und der Arzeneitaxe, welche alljährlich als Buch mit einem Umfange von mehreren Druckbogen die Preise der einfachen und zusammengesetzten Heilmittel festsetzt, dürfte es gewiss nicht uninteressant sein, ähnliche Verordnungen aus früheren Zeiten zu betrachten. In Gestalt eines grossen Bogens liegen Series und Taxe vor mir, auf denen diejenigen Medicamente verzeichnet sind, welche im Jahre 1613 vorräthig gehalten werden mussten; gleichzeitig sind die Preise beigefügt. Es möge in Nachstehendem das Verzeichniss wörtlich folgen.

#### Verzeichnüs vnd Taxe

Deren Gewürtz vnd Specereyen | sovornemlich vnd fast alle Märkte steigen oder fallen.

## Auff gnedigen Bevehl

Des Durchlauchtigen | Hochgebornen Fürsten vnd Herrn, Herrn Ludwigs | Fürsten zu

Anhalt | Graffens zu Ascanien | Herrns zu Bernburgk vnd Zerbst | etc.

Vnsers gnedigen Fürsten vnd Herrns |

Von Leipziger Michaelis Marckt Anni 1613. Bis auff den negstvolgenden Oster Marckt dess 1614 Jahres | gerichtet | vnd in der Apotheken zu Cöthen also zu halten verordnet.

<b>A.</b>		gl.	8.
Angalochum; Paradissholtz	1 Loht	7	
Angaricus electus; Der beste Lerchen			,
Schwamb	1 Loht	2	6
Aloë Socotorina; Die besten Aloe auss der	1 Loht	4	
Insel Socotora	1 Pfund	7	
Amygdalae dulces optimae; Die aller- besten Süsse Mandeln	1 Loht		- 5
Amygdalae dulces non optimae; Mitlere	1 Pfund	6.	_
süsse Mandeln	1 Loht		3
Amygdalae dulces viles; Die geringsten	1 Pfund	4	
süsse Mandeln	1 Loht	_	2
Argentum vivum; Quecksilber	1 Loht	- 1	3
В.			
B. Borax Venetus; Venedischer Borras	1 Loht	2	. 6
	1 Loht	2	. 6
	1 Loht	2	. 6
Borax Venetus; Venedischer Borras C.	1 Loht 1 Pfund	2	6
Borax Venetus; Venedischer Borras		2	6
C.  Calamus aromaticus verus; Recht Aussländischer Calmuss Calamus vulgaris, sive Acorus verus;	1 Pfund 1 Loht 1 Pfund	2	6
C.  Calamus aromaticus verus; Recht Aussländischer Calmuss Calamus vulgaris, sive Acorus verus; Gemeiner einheimischer Calmuss	1 Pfund 1 Loht 1 Pfund 1 Loht		6
C.  Calamus aromaticus verus; Recht Aussländischer Calmuss Calamus vulgaris, sive Acorus verus;	1 Pfund 1 Loht 1 Pfund 1 Loht 1 Loht	_	
C.  Calamus aromaticus verus; Recht Aussländischer Calmuss Calamus vulgaris, sive Acorus verus; Gemeiner einheimischer Calmuss	1 Pfund 1 Loht 1 Pfund 1 Loht		

			I ~1	2 1
	(1	Pfund	gl. 8	S.
Cappares minores; Lagern in Essigk		Loht		3
Cardamomum; Cardamömlein		Loht	2	3
Caryophilli aromatici; Kramernäglein		Loht	2	_
Chinae radix; Chinawurtzel	1	Loht	2	_
Cinamomum electum; Ausserlesene Zimmetrinde	1	Loht	1	9
Cinamomum commune; Gemeine Zimmet-				
rinde		Loht	1	3
Colocynthis; Coloquinten Aepffel		Loht	1	6
Crocus; Saffran		Loht	12	
Cubebae; Cubeben	1	Loht	-	9
F.				
Ficus optimae; Marsilier Feigen	1	Pfund	4	
Ficus communes; Gemeine Feigen		Pfund	$\begin{vmatrix} \pm \\ 2 \end{vmatrix}$	6
Tious communos, comemo Lorgon			_	0
<b>G.</b>				
Galanga; Galgandt		Loht	1	—
Gallae Turciae; Türkische Galläpffel		Pfund	6	_
		Loht	_	4
Grana Paradysi; Paradisskörner	1	Loht	—	3
M.				
Macis optima; Ausserlesene Muscatenblume	1	Loht ·	2	6
Manna; Manna		Loht	2	6
Mastiche alba optima; Der beste weisse	_	20110	_	
Mastix	1	Loht	2	_
Mastiche communis; Gemeiner Mastix	1	Loht	1	6
Mechoacanna optima; Ausserlesene weisse		T 11		
Rhabarbara	_	Loht	2	
Myrrha electa; Ausserlesene Myrrha		Loht	2	8
Myrrha communis; Rote gemeine Myrrha		Loht		0
N.				
Nux moschata; Muscatennüss	1	Loht	1	
Truz moschata, muscatennuss		Tone	1	
0.				
Oleum olivarum; Baumöl		Pfund	, 6	-
Oronia Onvarant, Daninor	1	Loht	-	3

Olivae; Oliven Opium Thebaicum; Frembder ausgedruck-	1 Kanne	gl. 8	<i>ð</i> .
neter Safft von Maysaamenhäuptern	1 Loht	2	6
Passulae majores; Grosse Rosinen  Passulae minores; Kleine Rosinen  Piper album; Weisser Pfeffer  Piper longum; Langer Pfeffer  Piper nigrum; Schwartzer Pfeffer  Prunella Hispanica; Prunellen	{ 1 Pfund 1 Loht 1 Pfund 1 Loht 1 Loht 1 Loht 1 Pfund 1 Loht 1 Pfund	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	6 2 6 2 3 6 6
Rhabarbarum electum; Ausserlesene Gelbe Rhabarbara	1 Loht	6	
Saccharum Canariense; Canarien Zucker Saccharum Crystallinum album; Weisser Zucker Candit Saccharum Crystallinum rubrum; Brauner Zucker Candit Sacharum Melitacum optimum; Der beste Meliss oder Speisezucker Saccharum Melitacum vulgare; Geringer Meliss oder Speisezucker Santalum album; Weisser Sandel Santalum citrinum; Gelber Sandel Santalum rubrum; Roter Sandel Sarsa parilla; Sarsaparill Sassafras; Indianisch Fenchelholtz Scammonium non praeparatum; Vnbereitte Scammonea Senae folia electa; Ausserlesene Senet- bletter	{ 1 Pfund 1 Loht 1 Pfund 1 Loht 1 Pfund 1 Loht 1 Pfund 1 Loht 1 Loht	10 -14 -8 	6 -10 -6 -5 -4  -8

<b>T.</b>		gl.	8.
Tamarindi; Sawre Datteln	1 Loht	1	
Thus album, sive Olibanum; Weisser Weyrauch	1 Loht		10.
Turbith album & gummosum; Der beste Turbith	. 1 Loht	4	
Xylocaracta; Johansbrodt	{ 1 Pfund 1 Loht	2	
Z.			
Zedoaria; Zitwer Zibebae; Zibeben oder Damescenische Trauben Zinziber electum; Ausserlesener Ingber Zinziber commune; Gemeiner Ingber	1 Loht 1 Pfund 1 Loht	6 - 4	3 - 4 - 3
•			

## Der photographische Licht- und der Pigmentdruck.

Von Dr. J. Schnauss in Jena.

Bereits in einem früheren Jahrgang des Archivs der Pharmacie theilte ich einige meiner photograph.-chemischen Untersuchungen, betreffend die Zersetzung des doppelt chromsauren Kalis durch das Licht unter Mitwirkung organischer Substanzen mit. Die verschiedenen hierauf basirenden photographischen Processe kann man passend mit dem Namen: Chromotypie bezeichnen, und zählen dazu besonders: Der Lichtdruck und der Pigmentdruck oder Kohlendruck. Eine Lösung von Gelatine, Gummi oder Eiweiss mit wenig doppelt chromsaurem Kali gemischt, auf Papier, Glas und dergl. aufgetragen und getrocknet bildet die gemeinsame Grundlage derselben. Durch die Belichtung unter einer

durchsichtigen Matrize treten zwei characteristische Eigenschaften der Gelatine-, Gummi- oder Eiweisschromatschicht hervor, alle drei verlieren an den belichteten Stellen ihre frühere Löslichkeit, in kaltem resp. warmem Wasser, selbe werden deshalb auch beim Anfeuchten nicht klebrig, sondern bleiben trocken, und zweitens: die Chromgelatine bildet nach der Belichtung und Behandlung mit warmem Wasser ein mehr oder weniger starkes Relief. Letzteres kann auf mechanischem und galvanoplastischem Wege abgeformt und zur Druckplatte vorgerichtet werden (Woodbury - Druck). Die angefeuchtete Gelatinechromatschicht bleibt an den belichteten Stellen trocken und nimmt nur an diesen darüber gewalzte fette Druckerfarbe an (Lichtdruck nach Albert u. A.). Die unlöslich gewordene Chromgelatine hält einen beliebigen beigemengten feinpulverigen, unlöslichen Farbstoff an den belichteten Stellen fest, welcher die photographische Zeichnung bildet. Letzteres ist der jetzt zu so hohem Ansehen gelangte und in vielen deutschen, wie ausländischen photographischen Ateliers anstatt des bisherigen Silbercopirverfahrens eingeführte Pigmentoder Kohledruck. Während der Lichtdruck sich nur für die Herstellung einer grossen Anzahl Abdrücke lohnt und daher selten von den Photographen ausgeübt wird, so eignet sich der Pigmentdruck um so besser zur Erzeugung einer kleineren Anzahl von Copien. Derselbe ersetzt vortheilhaft den bisher in photographischen Ateliers ausschliesslich erzeugten Silberdruck, denn er ist unveränderlich an Licht und Luft, was man von letzteren bekanntlich nicht sagen kann und erfordert weder die theuren Silber - und Gold - Salze, noch das so leicht zersetzbare, unterschwefligsaure Natron. In Folge der neuesten Verbesserung im Pigmentdruck erhalten diese Bilder einen feinen Spiegelglanz, so dass sie die gewöhnlichen Silberbilder durch ihre Brillanz sehr in den Schatten stellen.

Das Verfahren selbst lässt sich in wenigen Worten schildern. Das käufliche sogenannte Pigmentpapier ist mit einer Mischung von Gelatine und feinzertheilter Kohle nebst etwas Carmin oder anderen Farbstoffen überzogen und braucht nur in eine verdünnte Lösung von doppeltchromsaurem Kali kurze Zeit eingetaucht zu werden, um nach dem Trocknen eine bedeutende, die des Chlorsilberpapiers übertreffende Lichtempfindlichkeit zu erlangen. Durch Anpressen an ein Glasnegativ und Belichten entsteht ein natürlich nicht sichtbares Bild, dessen Reife man daher nicht direct beobachten. sondern durch Vergleiche mit einem gleichzeitig belichteten Photometer berechnen kann. Das genügend exponirte Pigmentpapier legt man einige Secunden in kaltes Wasser und sodann mit der Pigmentseite auf eine Glasplatte, die vorher erst mit einer Wachsbenzinlösung, hierauf mit (nicht jodirtem) Collodium überzogen worden. Mittelst eines sogenannten Kautschukquetschers wird das Papier fest und gleichmässig an das Collodiumhäutchen angepresst und dann sogleich in Wasser von 30° C. gelegt, wo sich das Papier bald von der Farbenschicht, die am Collodium haften bleibt, loslösen lässt. Durch fortgesetzte Einwirkung von warmem Wasser wird sämmtliche lösliche Gelatine nebst dem Farbstoff von der Platte entfernt, so dass schliesslich ein schönes, positives Transparent-Bild auf dem Glase zurückbleibt. Dieses wird durch Alaunlösung gehärtet (gegerbt) und getrocknet. Ein besonders behufs des Abziehens des Gelatinebildes vom Glase präparirtes, sogenanntes Supportpapier, wird durch heisses Wasser erweicht und mit dem Kautschukwischer fest gegen das Gelatinebild gepresst. Nachdem das Ganze vollständig trocken geworden, löst sich in Folge des dünnen Wachsüberzuges zwischen dem Collodiumhäutchen und der Platte das Bild leicht vom Glas, während ihm das anhaftende Collodium den feinsten Spiegelglanz ertheilt. Der Pigmentdruck ist hiermit vollendet. Unter Benutzung anderer Farbstoffe lassen sich Bilder von jeder beliebigen Farbe herstellen. So lange sie sich auf der Glasplatte als Transparent befinden, lassen sich danach ausgezeichnete Vergrösserungen anfertigen.

## Experimentelle Studien über die Infusa.

Von Professor Dr. Falck in Marburg.

Die Lehre vom Infusum bildet noch immer eine schwach cultivirte Specialität. Die Richtigkeit dieser Behauptung kann durch die Vorlage der einschlägigen Literatur bewiesen wer-- den. Das Beste, was über das Infusum bis jetzt geschrieben wurde, verdanken wir der Feder von Friedrich Mohr. Diese Erörterung bildet das 3. Capitel des 3. Abschnittes des Lehrbuches der pharmaceutischen Technik des genannten Schriftstellers. Sie verbreitet sich aber kaum über etwas mehr, als über die Technik der Anfertigung des Infusums. Ungleich dürftiger als diese in ihrer Art classische Abhandlung ist die Erörterung über das Infusum, welche Kurzak seinem Lehrbuche der Receptirkunde einfügte. Ich erwähne diesen Schriftsteller unmittelbar nach Friedrich Mohr, weil er unverkennbar als gedankenloser Schreiber in die Fusstapfen des genialen Bonner Professors trat. Die Abhandlung von Ph. Phöbus über das Infusum in seinem Handbuche der allgemeinen Arzneiverordnungslehre erörtert nicht viel mehr als die Anfertigung und die Receptur des Infusums. Die zahlreichen Nachtreter des Giessener Professors auf dem Gebiete der Arzneiverordnungslehre vermochten keinen wesentlichen Fortschritt zu begründen.

Da ich den Unterricht wie in der Pharmakologie und Toxikologie, so auch in der Arzneiverordnungslehre ertheile, so war ich vielfach veranlasst die Lehre vom Infusum zum Gegenstand ernsten Nachdenkens zu nehmen. Ich sah sehr bald das Lückenhafte und Unvollkommene der Lehre vom Aufgusse ein. Zur Ausfüllung aller von mir erkannten Lücken würden einige tausende von chemischen Analysen und mikroskopischen Feststellungen nöthig sein, die kein Einzelner alle auf sich nehmen kann. Was ich in meiner Stellung zur Ausfüllung der Lücken in der öfter genannten Lehre zu thun vermag, will ich ausführen. Ich habe bezüglich des Infusums ganz bestimmte Fragen zu stellen, die vor mir meines Wissens noch Niemand aufwarf. Diese noch ganz ungelösten

Fragen will ich einer stricten Beantwortung entgegen führen. Dass dieses nicht mit blossen Worten geschehen darf, bedarf wohl kaum der Erörterung. Ich habe sämmtliche Aufgussdroguen unter ganz bestimmten Gesichtspunkten experimentirt. Die Resultate dieser umfassenden experimentellen Studien sollen im Folgenden thunlichst kurz vorgetragen werden.

#### Vorbericht.

# Die Art der Versuchsanstellung.

#### Erste Frage.

Zunächst lag daran die Frage zu beantworten, ob die Stoffe der Aufgussdroguen durch fortgesetzte Infusion mit kochendem destillirtem Wasser erschöpft werden können?

Zur Beantwortung dieser Frage wurde also verfahren.

Zur Anfertigung der Infusa wurde eine Garnitur sog Pulvergläser von gleicher Form und Grösse bestimmt. Bei vollständiger Fällung nahm jedes dieser Gläser 150 C.C. Wasser auf. Da jedes Glas mit einem eingeriebenen gläsernen Stöpsel versehen ist, so kann ein Abschluss in jeder Zeit bewirkt werden. Alle Gläser sind mit wohlgeformten Füssen versehen.

Das weitere Untersuchungsverfahren ist aus folgendem Beispiele zu ersehen.

5 g. Flores Arnicae wurden in ein sog. Pulverglas gebracht und mit 100 C. C. kochendem destillirtem Wasser übergossen.

Sofort wurde der Deckel des Glases aufgesetzt und bald wieder abgenommen, weil umgerührt werden musste. Das Umrühren geschah mit einem an beiden Enden abgerundeten Glasstabe.

Das Infusum blieb 15 Minuten lang stehen und wurde während dieser Zeit noch öfter umgerührt. In der Zwischenzeit wurde das Glas sorgfältig geschlossen gehalten.

Jetzt galt es das Volumen des Infusums genau zu bestimmen. Man schnitt desshalb aus weissem gutem Schreib-

papier ein oblonges Stück von 4 Ctm. Länge und 2 Ctm. Breite so heraus, dass die 4 Ränder Parallellinien bildeten. Eine Seite dieser Papiermarke wurde mit ziemlich concentrirtem Gummischleim bestrichen und die so präparirte Marke an der äusseren Wand des Infusionsgefässes so befestigt, dass der obere Rand der Marke auf die Oberfläche des Infusums genau eingestellt war. Danach wurde der Inhalt des Infusionsgefässes in ein Becherglas gegossen, das Infusionsgefäss selbst aber gewaschen, mit einem trocknen reinen Tuche trocken gestellt und auf einem waagerechten Tische bis zum oberen Rande der angeklebten Papiermarke mit destillirtem Wasser gefüllt. Man gewann so ein Wasseräquivalent des Infusums und mass dieses in einem nach C. C. getheilten Glascylinder.

Nach Feststellung des Volums des Infusums wurde zur Anfertigung der Colatur geschritten.

Man benutzte dabei die jetzt zu besprechenden Seiher.

Man denke sich einen aus Weissblech gefertigten Cylinder von 90 Mm. Höhe und 40 Mm. Durchmesser und einem ungefähren Rauminhalt von 120 C.C. An der äusseren Oberfläche springen 2 Ringe vor; einer davon ist am oberen Ende so angelöthet, dass er den ganzen Rand rings umgiebt. Der andere Ring befindet sich in der Nähe des unteren Endes, etwa 1 Ctm. von dem unteren Rande entfernt. Er ist ebenfalls verlöthet.

Das untere Ende des Cylinders ist mit einer Blechplatte geschlossen, welches ein wahres Sieb darstellt. Die Löcher des Siebes sind sehr fein und sehr zahlreich. Das entgegengesetzte Ende des Cylinders steht offen.

Wenn eine solche Vorrichtung als Colatorium dienen soll, wird sie zunächst mit einem Stückchen Filtrirflanell von der Grösse und Form des Siebbodens innen so versehen, dass das Zeug dicht an dem Siebboden anliegt.

Um die auf dem Colatorium restirenden Massen tüchtig ausdrücken zu können, dient ein aus altem Eichenholz gedrehter, mit siedendem Wachs durchtränkter und hernach vom Ueberschusse des Wachses befreiter und zuletzt polirter Stempel, der in das Blechrohr so eingefügt ist, dass er ohne Klemmung, also mit lockerem Gange auf und abgeführt werden kann. Der untere Theil dieses Stempels ist, wie das Blechrohr, cylinderförmig, der obere Theil stellt eine passende Handhabe dar. Im Besitze dieser Werkzeuge wird die Colatur nun also angefertigt.

Man setzt den Seiher auf ein reines Infusionsgefäss, legt ihn innen mit einem Flanellstück aus und bringt den Inhalt des Becherglases, das fertige Infusum unter Anwendung eines Glasstabes in den Hohlraum des Seihers. Das Ablaufen der spontanen Colatur erfolgt alsbald. Ist dies geschehen, so bringt man den Seiher über eine zweckdienende Porcellanschale und drückt den Rückstand des Colatoriums zuerst allmählig, dann mit steigender Kraft, zuletzt mit der vollen Kraft der Hände aus.

Die Gesammtmenge der gewonnenen Colatur wird, in einem passenden Glascylinder nach C.C. bestimmt. Ueberdies wird die Reaction der Colatur mit rothem und blauem Lackmuspapier geprüft. Auch der Farbe wird eine angemessene Berücksichtigung geschenkt. Das Verhalten der Colatur im Lichte wird auch berücksichtigt, dabei unterscheidet man auffallendes und durchfallendes Licht.

Ist die Volumsbestimmung und Inspection der Colatur vollendet, so schreitet man zur Wegnahme des Presskuchens aus dem Seiher. Man benutzt dabei zweckmässig einen aus Weissblech gefertigten Teller, dessen Durchmesser etwa 2—3 mal so gross ist, als der des Seihers. Der Boden des Tellers darf keine Wölbung besitzen, sondern muss ganz eben sein. Man legt diesen Teller auf den Arbeitstisch, fixirt ihn darauf mit den Fingern der linken Hand und stösst mit der rechten den Seiher so gegen die Ebene des Tellers, dass der Presskuchen auf den Teller zu liegen kommt. Man sieht jetzt zu, ob noch Reste des Presskuchens in der Höhle des Seihers verblieben und fördert diese im bejahenden Falle mit einem Glasstäbchen oder der zweckmässig zugeschnittenen Fahne einer Rabenfeder ebenfalls auf das Sammelgefäss. Man erhält so die Gesammtmasse des Presskuchens. Man

befreit diesen von dem kreisrunden Colirtuche, welches in der Regel damit vereinigt ist, mit der Pincette.

Nach Beendigung dieser Arbeiten wendet man sich zur Besichtigung des auf dem Teller liegenden Presskuchens. Man vergleicht ihn mit der genuinen Drogue nach Farbe, Consistenz u. s. w. und achtet besonders darauf, ob er einen Ballen bildet oder nicht, ob er Farbstoffe eingebüsst oder nicht, ob die Partikel des Presskuchens mit einander verleimt wurden oder nicht.

Die bis jetzt besprochenen Arbeiten müssen alle in Zeit von 20 Minuten vollführt werden und da dieses eine Person nicht fertig bringen kann, so müssen die verschiedenen Geschäfte mehreren Arbeitern zuertheilt werden. Ist es nicht möglich eine genügende Zahl derselben einzustellen, so muss der bisher besprochene Gang der Arbeit abgeändert werden. Ich kann aber in dieser Beziehung nur Andeutungen geben. Man fertigt das Infusum, wie oben gesagt, an, lässt es 15 Minuten lang stehen, klebt die oben besprochene Marke aussen an dem Infusionsgefässe an, bringt den Inhalt des Infusionsgefässes auf den Seiher, lässt die spontane Colatur ablaufen, drückt den Rückstand mit dem Stempel aus, schreitet ungesäumt zur Anfertigung des zweiten Infusums und begiebt sich dann erst an die Volumsbestimmung des ersten Infusums und an die Abmessung der ersten Colatur.

20 Minuten nach der Zurichtung des ersten Infusums, wird die Arbeit des zweiten Infusums begonnen. Man bringt den Presskuchen des ersten Infusums in ein reines Infusionsgefäss, und übergiesst ihn wieder mit 100 C.C. kochendem, destillirtem Wasser. Bei dieser Operation achtet man darauf, ob Farbstoffe in das Wasser übergeführt werden oder nicht. Das zweite Infusum wird gerade so wie das erste mit einem Glasstabe öfter umgerührt und in der Zwischenzeit zugedeckt gehalten. Nach 15 Minuten langem Hinstehen wird wieder colirt, der auf dem Seiher befindliche Rückstand wieder, wie vorher, ausgedrückt, die Colatur Nr. 2 zur Seite der Colatur Nr. 1 gestellt und der Presskuchen wieder wie oben angegeben auf den Teller gebracht.

Die weitere Arbeit bedarf nach dem Vorgetragenen keiner weiteren Besprechung. Der Presskuchen des ersten Infusums wird bei der Anfertigung des zweiten Infusums verwendet, der des zweiten Infusums bei der Anfertigung des dritten Infusums und so fort. Die wichtigsten Eigenschaften der Presskuchen, der Colaturen und der Infusa werden sorgfältig beobachtet und protocollirt.

Muss das prolongirte Infundiren endlich eingestellt werden, so bringt man die gewonnenen Colaturen alle in eine geordnete Reihe nach den Nummern 1, 2, 3 u. s. w. Die Farben der Colaturen werden jetzt mit einander verglichen, ebenso Durchsichtigkeit, Klarheit u. s. w.

Endlich wird eine Garnitur von Probircylindern auf ein passendes Gestell gebracht, von denen jeder 200 Mm. hoch und 22 Mm. dick ist. Diese Gläser werden mit den Colaturen gefüllt und weiterhin besichtigt. Die Resultate auch dieser Beobachtungen werden protocollirt.

Soviel über die Erschöpfung der Arnicablüthen durch fortgesetzte Infusion mit kochendem destillirtem Wasser.

Nach Analogie dieses Falles wurden die übrigen Aufguss-Droguen alle behandelt.

Für die Einstellung der Arbeit wurde der Grundsatz befolgt, dass es nicht möglich ist, das Infundiren so lange fortzuführen, bis keine Spur von Stoff mehr aus der Drogue, bezw. dem Presskuchen ausgezogen wird. Es genügt in allen Fällen, das Infundiren so lange fortzusetzen, bis die resultirende Colatur entweder wasserhell oder fast wasserhell aussieht. Kann auch dieser Punkt wegen allzu grosser bevorstehender Arbeit nicht erreicht werden, so darf die Arbeit eingestellt werden, wenn der bezeichnete Punkt durch Schätzung genauer zu bestimmen ist.

#### Zweite Frage.

Sie hat folgenden Inhalt:

Wie verhält sich die Colatur eines aus 5 g. Arnicablüthen oder einer anderen Aufguss-Drogue mit 100 g. Wasser bereiteten Infusums zu den wichtigsten chemischen Reagentien, namentlich zu den Säuren, dem Salmiakgeist, den Alkalien, Metallsalzen u. s. w.

Am Beispiele der Arnikablüthen sollen die Einzelheiten des befolgten Verfahrens dargethan werden.

5 g. Flores Arnicae wurden in das Infusionsgefäss Nr. 1 und ebensoviel der genannten Drogue in das Infusionsgefäss Nr. 2 gebracht. Jede Portion der Drogue wurde mit 100 g. kochendem, destillirtem Wasser übergossen. Jedes Infusum wurde unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe 15 Minuten lang stehen gelassen und dann unter Verwendung des oben besprochenen Seihers colirt. Die resultirenden beiden Colaturen wurden schliesslich zu einer Flüssigkeit vereinigt und diese zu den Reactionsversuchen verwendet. Theile der Colatur wurden zu diesem Zweck in weisse Probircylinder gebracht und darin mit den Reagentien tropfenweise versetzt. Die in den Gläsern eingetretenen Veränderungen wurden alle verfolgt und protocollirt.

Zur Verwendung kamen folgende Reagentien:

```
1) Acidum sulfuricum Pharm. Germ.
 2)
              " dilut. "
       " nitricum
 3)
                 dilut. "
 4)
       " hydrochloricum "
 5)
       " " dilut. "
6)
       " phosphoricum "
 7)
       " aceticum
 8)
                dilut. ,,
 9)
10) Liquor Ammonii caustic.,,
11) Aqua Calcariae
12) Liquor Kali caustici (10 % Lösung).
13)
         Natri , (desgleichen).
          Barytae caustic., concentrirte Lösung.
14)
        Aluminis kalici, 5 procentige
15)
         Ferri sulfurici, 5
16)
```

Plumbi acetici, 5

17)

22

22

- ·18) Liquor Cupri sulfurici, 5 procentige Lösung.
- 19) " Argenti nitric., 5 " "
- 20) " Hydrargyri bichlorat., 1 " " "

#### Dritte Frage.

Wie verhalten sich verschiedene Mengen von Flores Arnicae, oder einer anderen Aufgussdrogue beim Uebergiessen mit gleichen Mengen Wasser? Liefern sie gleiche oder verschiedene Infusa? Gleiche oder verschiedene Colaturen?

Wie diese Frage zur stricten Beantwortung gebracht wurde, will ich jetzt unter Beibehaltung des Beispiels der Flores Arnicae ausführlich erörtern.

10 Portionen Arnikablüthen wurden auf einer zweckdienlichen Waage so abgewogen, dass

Jede Portion wurde in ein besonderes Infusionsgefäss gebracht und mit 100 g. kochendem, destillirtem Wasser übergossen. Das Abmessen der Wasserportionen geschah mittelst einer genau eingestellten Vollpipette.

Die Zeit der Infusion wurde genau protocollirt.

Jedes Infusionsgefäss blieb 15 Minuten lang stehen. Der Inhalt wurde mit einem Glasstabe öfter umgerührt. Zu jedem Glase wurde ein besonderer Glasstab gehalten. Die Veränderungen der Flüssigkeiten wurden genau beobachtet.

Nach Ablauf der Digestionszeit begann die Inspection der fertigen Infusa. Dabei wurden mancherlei Vergleichungen angestellt, z. B. bezüglich der Art der Einlagerung der Droguen, der Consistenz der Infusa, der Farben, der Reaction u. s. w.

Ferner wurden die Infusionsgefässe mit Papiermarken (wie oben S. 435) versehen, die Infusa in andere Gläser gebracht, die markirten Gläser gereinigt, bis zu den oberen Rändern der Marken mit destillirtem Wasser gefüllt und die eingefüllten Wassermengen endlich unter Verwendung von Glascylindern nach C.C. gemessen.

Mit der Feststellung der Volumina der 10 mit einander verglichenen Infusa war die Arbeit eines Tages, aber nur die Hälfte der Arbeit vollbracht, welche die Beantwortung der dritten Frage nöthig machte.

Es musste desshalb am folgenden Tage eine Ergänzungsarbeit in folgender Weise verrichtet werden.

Zunächst wurden wieder 10 Portionen der Drogue abgewogen, jede in ein besonderes Infusionsgefäss gebracht und mit 100 g. kochendem, destillirtem Wasser übergossen. Danach wurde jedes Glas mit einem besonderen Glasstabe versehen und der Inhalt öfter umgerührt. Jedes Infusum blieb <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stunde lang stehen. Nach Ablauf dieser Zeit begann sofort die Arbeit des Colirens.

Das Infusum No. 1 wurde jetzt auf den Seiher gebracht.
Die spontane Colatur lief alsbald ab. Dann wurde der
Stempel eingesetzt und die im Seiher befindlichen Stoffe ausgedrückt. Der Presssaft (Nachcolatur oder zweite Colatur)
wurde besonders aufgefangen und gemessen. Auch die spontane Colatur wurde in einem Messcylinder gemessen. Jetzt
wurde die von der ersten Portion Drogue abkommende spontane Colatur mit dem von derselben Portion kommenden
Presssafte zu der Gesammtcolatur vereinigt. Farbe, Durchsichtigkeit und Reaction derselben wurden genauer beobachtet, die Gesammtcolatur endlich in einen Probircylinder von
22 Mm. Dicke gegossen und so auf das Gestell gebracht.

In analoger Weise wurden die 9 anderen Portionen der Drogue alle verarbeitet.

Nachdem endlich auch die 10. Colatur auf das Gestell gekommen war, begann die Arbeit der Vergleichung der hingestellten Colaturen. Dabei wurde zunächst die Farbe berücksichtigt. Da die Farben der Colaturen sich verschieden erwiesen, aber doch unzweifelhaft eine Art von Farbenleiter darstellten, so wurde das Verhältniss der Farbenintensität gemessen. 5 C.C. der Colatur No. 10 wurden mit destillirtem Wasser so lange verdünnt, bis die Mischung die Farbe der Colatur No. 1 erlangt hatte. Die Bestimmung der Farbe geschah immer in einem Probirglase von 22 Mm. Weite. Das zugesetzte Wasser wurde sorgfältig gemessen. Die Messung geschah in einem Cylinder von 500 C.C. Rauminhalt. Controle der Richtigkeit wurden aber noch andere Messungen angestellt, namentlich solche, bei denen das Wasser aus einer Bürette von mehr als 100 C.C. Rauminhalt zu der Colatur No. 10 zugelassen wurde.

Nach denselben Principien, nach welchen die Flores Arnicae zur Beantwortung der dritten Frage tractirt wurden, wurden die übrigen Aufgussdroguen ebenfalls behandelt.

Bei farbstoffreichen Aufgussdroguen musste der Umfang der Arbeit etwas erweitert werden. Man infundirte dabei statt 10 Portionen (g. 1 bis 10) 20 Portionen (g. 0,1 bis 10,0) so namentlich bei dem Safran, den Flores Rhoeados, den Flores Malvae arboreae und einigen anderen. Um in diesen Fällen die Nummerirung der Gläser mit der allgemein gebräuchlichen conform zu halten, wurden die 9 ersten Gläser statt mit Nummern mit den Buchstaben a bis i versehen.

# Hauptbericht.

## Besprechung der gewonnenen Resultate.

Die im Vorhergehenden besprochene Methodik wurde auf die Gesammtheit der Aufgussdroguen angewendet, was viel Zeit und Mühe in Anspruch nahm. Die gewonnenen Resultate sind unzweifelhaft von Wichtigkeit, deun man kann jetzt viele Verhältnisse der Aufgüsse und ihrer Colaturen in bestimmten Ziffern ausdrücken, für die wir bisher nicht einmal einen descriptiven Ausdruck hatten. Aber auch die Charac-

teristik der Aufgüsse und Colaturen hat durch die Nebeneinanderstellung statistischer Reihen ein neues Licht gewonnen.

Die Darstellung der gewonnenen Resultate ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft; ich denke sie aber zu besiegen, wenn ich jeder Aufgussdrogue einen besonderen Artikel widme. Wegen der Ordnung der Artikel habe ich auch keinen Zweifel. Die in der Reichspharmacopöe beliebte alphabetische Anordnung der Droguen würde uns hier viele Hemmnisse schaffen. Ich werde die Droguen nach den Organen zusammenordnen, so dass die Rhizome und Wurzeln, die Rinden, Blätter, Kräuter, Früchte, Saamen besondere Abtheilungen bilden.

#### Erster Artikel.

#### Rhizoma-Calami.

#### Kalmuswurzel.

Das zu den Experimenten verwendete Rhizom entsprach genau den in der Reichspharmacopöe gegebenen Eigenschaften. Dem entsprechend war es auch geschält. Zur Bereitung der Aufgüsse wurde nur kleingeschnittenes Rhizom verwendet.

Zur 1. Frage.

Zur Beantwortung der Frage, ob das Rhizom mit Wasser ganz erschöpft werden könne, wurden aus 5 g. Drogue im fortgesetzten Verfahren 6 Aufgüsse und 6 Colaturen bereitet. Die letzte davon war fast wasserhell. Die Droguenstücken hatten also ihren oberflächlichen Farbstoff an das Wasser abgesetzt, aber sie besassen noch Geruch und Geschmack. Zur Extraction der riechenden und schmeckenden Stoffe dürften wohl 15 Aufgüsse nöthig sein. Freilich kommt die Grösse der Droguenstücken in Betracht. Bei äusserst fein geschnittener Wurzel reichen vielleicht schon 10 Aufgüsse zur völligen Extraction hin.

In die 22 Mm. weiten Probircylinder gegossen und bei auffallendem Lichte betrachtet, liessen die Colaturen folgende Verhältnisse erkennen. No. 1 blassgelbe, schwach sedimentirende Flüssigkeit; ihr Absatz ist locker.

No. 2 weisslich, wie wenn Wasser mit etwas Milch gemischt ist.

No. 3 etwas heller.

No. 4 noch heller, schwach opalisirend.

No. 5 noch weniger opalisirend.

No. 6 fast wasserhell.

Mit Aetzkali lässt sich Farbstoff bis in die 3. Colatur, aber nicht weiter verfolgen.

Die saure Reaction der Colaturen nimmt mit jedem folgenden Glase an Stärke ab.

Die Rhizomstückehen schwollen bei fortgesetztem Infundiren trotz des öfteren Auspressens immer mehr auf und wurden schwerer. Sie büssten desshalb die Schwimmfähigkeit immer mehr ein und senkten sich stärker.

Die fertigen Colaturen boten folgende Stoffvertheilung.

No. 1 Flüssigkeitsäule mit eingelagerten Rhizomstückchen;  $^2$ / $_3$  davon schwimmen zusammengedrängt an der Oberfläche,  $^1$ / $_3$  liegen am Boden.

No. 2:  $^{1}\!/_{3}$  der Rhizomstückenen an der Oberfläche und  $^{2}\!/_{3}$  am Boden.

No. 3, 4, 5 u. 6 dasselbe Verhältniss.

Bleiben die Wurzelstückehen viele Stunden lang in Berührung mit Wasser, so steigert sich ihre Schwere so bedeutend, dass alle die Schwimmfähigkeit einbüssen. Sie bilden am Boden ein Depot.

Die Volumina zweier Aufgüsse und zweier dazu gehörigen Colaturen wurden gemessen.

Volumen des Infusums No. 1 = 103 C.C.

" der Colatur " 1 = 87 "

", des Infusums ", 4 = 112,5",

" der Colatur " 4 = 97 "

Die Wurzelstückehen der 4. Colatur waren also fast 10 C.C. grösser, an die der 1. Und doch hatte Extraction stattgefunden. Aber der Erfolg derselben war durch Eindringen von Wasser compensirt.

#### Zur 2. Frage.

Die Colatur eines aus 5 g. Kalmuswurzel und 100 g. Wasser bereiteten Infusums ist blassgelb, riecht und schmeckt nach der Wurzel und enthält eine Menge Molekeln in der Schwebe, die sich allmählich niedersetzen. Ueber das Verhalten zu Reagentien wurde Folgendes festgestellt.

Säuren ändern die Farbe der Colatur nicht, aber auf die suspendirten Molekeln üben sie einen solchen Einfluss, dass sehr bald ein lockerer Absatz entsteht. Die Salpetersäure wirkt ausnahmsweise etwas färbend. Die Colatur nimmt dabei eine schwach gelbliche Farbe an.

Alkalien und Aetzammoniakflüssigkeit heben die Farbe der Colatur, machen sie stärker; sie wird dabei hellgelb.

Kalkwasser erzeugt keine Veränderung.

Baryt wasser bewirkt eine Ausscheidung, die sich als gelbliche lockere Masse niedersetzt; darüber erhebt sich eine klare gelbe Flüssigkeitsäule.

Alaunlösung ändert die Farbe der Colatur nicht, wirkt aber sonst wie Säure auf den schnelleren Absatz der Molekel.

Quecksilberchlorid macht keine Veränderung.

Kupfervitriollösung bewirkt einen grünlich gefärbten lockeren Absatz.

Eisensalzlösung veranlasst einen blassgelben lockeren Bodensatz.

#### Zur 3. Frage.

Die Volumina der 10 fertigen Aufgüsse (g. 1 bis 10 auf je 100 g. Wasser) wurden mit folgenden Resultaten gemessen.

Auf 1 C.C. Infusum kommen Droguenstoffe:

No. 1 = 100 C.C. 0,010 g. " 2 = 100,5 , 0,019 " " 3 = 102 " 0,029 "

Auf 1 C. C. Infusum kommen Droguenstoffe:

No	0.4 = 103	C. C.	0,039 8	y.
22	5 = 104,5	"	, 0,048 ,	,
"	6 = 106	22	0,056 ,	,
,,	7 = 106,5	2)	0,065 ,	,
"	8 = 108	27	0,073 ,	,
	9 = 108,5	22	-0,083 ,	
	10 . 100	"	0,092	

Die Betrachtung der fertigen Infusa ergab Folgendes:

No. 1 fast wasserhelle Flüssigkeitsäule; am Boden derselben liegen einige angefeuchtete Wurzelstückehen; ebenso schwimmen welche an der Oberfläche; der mittlere Raum ist frei von solchen Stückehen.

No. 10 die ganze Flüssigkeit ist durchsetzt, aber nicht sehr gedrängt durchsetzt mit Wurzelstückehen. Man sieht noch Flüssigkeit zwischen den Stückehen.

Die übrigen Infusa bilden Zwischenstufen zwischen diesen Endgliedern. Alle 10 Infusa bilden eine Leiter.

Alle Flüssigkeitsäulen sind so zu sagen gekrönt, d. h. lassen unter dem Spiegel und diesem zunächst schwimmende Wurzelstückchen erkennen. Die Zahl derselben richtet sich im Allgemeinen nach der Menge der angewandten Drogue. Auch über den Boden der Gläser befinden sich Wurzelstückchen-Absätze. Sie sind um so bedeutender, je mehr Drogue zur Verwendung kam. Der mittlere Raum der Flüssigkeitsäule enthält nur in Nr. 10 Wurzelstückchen, sonst ist er entweder ganz frei davon, oder mit sparsamen Partikeln versehen.

Bei der Bereitung des 1. Infusums machten die Wurzelstückehen unter dem Wasserstrahl wirbelnde Bewegungen. Auch bei den nächstfolgenden Infusa war dies so. Beim Uebergiessen grösserer Droguenmengen war das Aufwirbeln nicht mehr bemerklich. Die Stückehen griffen mehr in einander.

Sämmtliche Infusa reagirten sauer und die Stärke der Reaction stand im Verhältniss zur Menge der angewandten Drogue. Die Gerüche der Aufgüsse waren um so stärker, je mehr Drogue genommen war.

Das Studium der von den Aufgüssen abkommenden Colaturen ergab zunächst folgende Zifferntabelle:

				ntane latur:	Presssaft:	Gesammt- Colatur:
No	. 1	=	90	C.C.	4,5 C. C.	94,5 C.C
"	2	=	86	"	7,5 ,,	93,5 "
,,	3	==	83	27	8,0 ,,	91,0 "
"	4	=	79	"	11,5 ,,	90,5 "
"	5	_	73	"	16,0 "	89,0 "
,,	6	_	71	"	15,0 "	86,0 ,,
"	7	-	68	22	13,0 "	81,0 ,,
,,	8	-	66	"	17,0 ,,	83,0 "
,,	9	=	61	"	18,0 "	79,0 "
,,	10	=	44	,,	27,0 "	77,0 "

In die Probirgläser von 22 Mm. Weite gegossen und bei durchfallendem Lichte betrachtet, bilden die 10 Colaturen eine Leiter, vom Wasserhellen bis zum Blassgelben und Trüben. Die Colatur No. 1 ist entschieden wasserhell und hieran reihen sich zunächst die 4 folgenden Colaturen. Die Colatur No. 10 ist blassgelb und trübe und hieran reihen sich die Colaturen No. 6 bis 9 mit verschiedenen Tönen des Blassgelben.

1 Volumen der Colatur No. 10 mit 12 Volumina Wasser gemischt bildet eine Flüssigkeit, die mit der Colatur No. 1 genau übereinstimmt.

Die 10. Colatur besitzt einen lockeren, voluminösen Absatz, die übrigen Gläser sind frei davon, aber beim längeren Hinstehen bilden sich auch in diesen leichte, weissliche Absätze. Nach 18 Stunden ist dies ganz gewiss der Fall.

Sämmtliche Colaturen reagiren sauer.

Die Presskuchen zerfallen beim Herausnehmen sämmtlich in gesonderte Partikel, letztere sind weisslich. Der Geruch des Presskuchens ist um so stärker, je mehr Drogue zur Verwendung kam. Die Extraction der Rhizomstücken war um so bedeutender, je grösser die relative Wassermenge war.

#### Zweiter Artikel.

#### Rhizoma Imperatoriae.

#### Meisterwurzel.

#### Zur 1. Frage.

5 g. klein geschnittene Meisterwurzel wurden fortgesetzt infundirt und somit zu immer neuen Colaturen verwendet. Schon die 6. Colatur war wasserhell, aber doch nicht ganz frei von Farbstoffen, denn Spuren davon konnten durch zugesetzte Alkalien darin nachgewiesen werden. Um kleingeschnittene Meisterwurzel durch anhaltendes Infundiren völlig vom Farbstoffe befreien zu wollen, dazu bedarf es wenigstens 10 Infusionen mit je 100 g. Wasser. Und selbst hierbei werden die riechenden und schmeckenden Stoffe nicht völlig extrahirt.

Die von uns dargestellten 8 Infusa präsentirten sich als Flüssigkeitsäulen, am Boden eines jeden Glases befand sich ein Depot des Rhizoms. Der Geruch der Flüssigkeit wurde mit jedem folgenden Glase schwächer, ebenso der Geschmack. Die Farbe kann man sich nach den hernach zu besprechenden Colaturen denken. Die Reaction auf blaues Lackmuspapier wurde mit jedem folgenden Infusum schwächer.

Die Colaturen der 8 Infusa, eingefüllt in die 22 Mm. weiten Probircylinder und darin beobachtet, boten folgende Farben.

No. 1 bräunlich roth, mit Aetzkali versetzt gelbbraun, durchsichtig.

- " 2 hellgelb, " " braungelb.
- " 3 blasshellgelb " " " gelb.
- " 4 blassgelb " " " gelb.
- "5 blassgelb " " " gelb.
- " 6 wasserhell " " " gelb.
- "7 wasserhell " " blassgelb.
- " 8 wasserhell " " " keine Reaction.

Die Reaction auf zugesetztes Alkali ist in der Tafel zugleich berücksichtigt.

Man sieht aus Allem, dass der Farbstoff des Rhizoms beim ersten Aufgusse am stärksten in das Wasser überging, hernach viel sparsamer. Mit den übrigen in Wasser löslichen Stoffen verhält es sich ebenso.

Die Ergebnisse einiger Messungen müssen hier eine Stelle finden:

Volum des Infusums No. 1 = 104,5 C.C.

" der Colatur " 1 = 89 "

,, des Infusums ,, 4 = 109,5 ,

,, der Colatur ,, 4 = 96 ,

#### Zur 2. Frage.

Die mit 5 g. klein geschnittenem Rhizom und 100 g. Wasser dargestellte Colatur verhielt sich zu den Reagentien also:

Säuren machen die Farbe etwas heller.

Alkalien färben die Flüssigkeit schön rothbraun; die Ränder derselben schillern grünlich.

Barytwasser erzeugt einen voluminösen, schmutzig braungrünen Niederschlag. Die sich darüber erhebende Flüssigkeitsäule ist grüngelb.

Alaun macht eine Ausscheidung und alsdann einen lockeren weissen Niederschlag.

Kalkwasser übt keinen Einfluss.

Quecksilberchlorid verhält sich ebenso.

Eisensalzlösung erzeugt einen voluminösen, tintenschwarzen Niederschlag, darüber erhebt sich eine braune Flüssigkeit.

Kupfervitriollösung erzeugt einen lockeren, leicht grünlichen Niederschlag.

#### Zur 3. Frage.

Die fertigen Infusa, bereitet aus 1—10 g. geschnittenem Rhizom und je 100 g. Wasser, boten folgende Raumverhältnisse dar.

Auf 1 C.C. Infusum kommen Droguenstoffe:

No. 1 = 100 C.C. 0,010 g. " 2 = 101 " 0,019 "

3 = 101.5 0.029

Arch. d. Pharm. VIII. Bds. 5. Heft.

- 29

NT.			101.6	0.0	Auf 1 C. C. Infusum kommen Droguenstoffe
T/ 0.	4		101,6	0.0.	0,039 g.
22	5	_	102	. 27	0,049 "
99 ··	6	=	104	"	0,058 "
22	7	==	105,5	,,	0,066 "
22	8	==	105,5	"	0,076 ,,
,, :	9	_	106,5	"	0,084 "
27	10	=	106	22	0,094 ,,

Jedes Infusum stellt eine Flüssigkeitsäule dar, mit am Boden liegendem Rhizom. Begreiflich sind die Depots um so stärker, je mehr Rhizom genommen wurde.

Beim Uebergiessen der in die Infusionsgefässe gebrachten Wurzelstückehen mit kochendem Wasser zeigten sich wirbelnde Bewegungen. Die Volumsmessung der gewonnenen Colaturen lieferte folgende Resultate:

Spontane Colatur:	Presssaft:	Gesammtcolatur
No. $1 = 91 \text{ C. C.}$	2,8 C. C.	92,8 C.C.
$^{"}_{"}2 = 89$ $^{"}_{"}$	3,4 "	92,4 "
,, 3 = 86 ,,	4,6 ,,	90,6 "
4 = 85	5,2',,	90,2 "
5 = 84 ,	5,5 "	89,5 ,,
6 = 81	7,0 "	88,0 "
" 7 = 79 "	7,0 - ,,	. 86,0 ,,
" 8 = 76 "	9,5 ,,	85,5 "
,, 9 = 77	10,0 ,,	87,0 "
"10 = 73 "	10,0 ,,	83,0 "

Sämmtliche Colaturen reagirten sauer.

In die 22 Mm. weiten Probircylinder gebracht, machen sich die Colaturen also:

No. 1 blassgelb, , 10 braunroth.

Hiermit sind die Extreme der Farbenleiter festgestellt. Die einzelnen Sprossen sind also zu bezeichnen. No. 1 blassgelb; No. 2 hellgelb; No. 3 blassrothgelb; No. 4 stärker rothgelb; No. 5 gelbroth; No. 6 kaum verschieden; No. 7 etwas dunkler; No. 8 blassbraunroth; No. 9 mehr braunroth; No. 10 entschieden braunroth.

Bei allgemeiner Auffassung ergiebt sich dieses:

Colatur No. 1 — 4: verschiedene Töne des Gelben:

", 5-10: ", Braunrothen.

1 Volumen Colatur No. 10 mit 5 Volumina Wasser versetzt, liefert eine Flüssigkeit von der Farbe der Colatur No. 1.

Die beim Coliren gewonnenen Presskuchen waren um so reicher an riechenden und schmeckenden Stoffen, je kleiner die relative Menge des verbrauchten Wassers war. Im Allgemeinen sehen die Presskuchen schmutzig braun aus. Nach dem Ausdrücken hingen die Partikel ziemlich aneinander. Herausgenommen aus dem Seiher stellten sich die Partikel des Presskuchens mehr discret dar.

Die Colirläppchen waren auf der Aussenseite alle weiss, auf der Innenseite um so schmutziger und klebriger, je mehr Drogue darauf gelastet hatte.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

# B. Monatsbericht.

# Eine neue Methode zur Bestimmung von Chloraten, Nitraten, Peroxyden und ähnlichen Verbindungen.

In Gegenwart freier Salzsäure werden nach F. Jean die geringsten Spuren von Kupferoxyd durch die stark gelbe Flüssigkeit angezeigt; ferner werden beim Kochen mit Zinnchlorür Kupferoxydlösungen sofort entfärbt, gemäss der Umsetzung:  $2 \text{ CuCl}^2 + \text{SnCl}^2 = \text{Cu}^2\text{Cl}^2 + \text{SnCl}^4$ .

F. Weil hat hierauf ein maassanalytisches Verfahren gegründet, welches selbst bei Gegenwart von Eisen und Nickel zur Zuckerbestimmung dienen kann. Die erwähnte gelbe Färbung übertrifft an Empfindlichkeit selbst die Reactionen mittelst Ammoniak oder Ferrocyankalium auf Kupferoxyd. F. Jean hat auf die Beobachtung hin, dass alle Verbindungen, die Kupferchlorür zu oxydiren vermögen, dies unter gleichen Umständen in bestimmtem Maasse thun müssen, dem Verfahren eine sehr angenehme Erweiterung gegeben. In einer

Kupferchlorürlösung erzeugt ein oxydirender Körper eine gewisse Menge Kupferchlorid, die mit titrirter Zinnchlorürlösung bestimmt wird, und woraus sich die Menge des fraglichen Körpers berechnen lässt. Folgen einige Gleichungen, der Bequemlichkeit wegen in den alten Atomzahlen, die man leicht erweitern kann und woraus die für die Rechnung nöthigen Daten entspringen:

Für die

Um die Rechnung zu vereinfachen und um die Unbequemlichkeit mehrerer Titrirflüssigkeiten zu vermeiden, stellt Jean den Wirkungswerth eines bekannten Gewichtes von Nitrat, Chlorat etc. fest, indem er das gebildete Kupferchlorid bestimmt. Er verwendet:

- 1) eine Kupfervitriollösung Gehalt 35—40 g. im Liter, —
- 2) eine concentrirte Zinnehlorürlösung, aus 20 g. Zinnsalz in 300 C.C. concentrirter Salzsäure auf ein Liter gebracht,
- 3) eine verdünnte Zinnchlorürlösung 10 g. Zinnsalz in 200 Salzsäure auf 1 Liter, —
- 4) um an einem Beispiele den Vorgang zu erläutern eine Kalisalpeterlösung, davon 5 C.C. enthalten 0,01 g. Salpetersäure.

Um den Titer der verdünnten Zinnlösung zu bestimmen, kocht man etwa 10 C.C. der Kupferlösung mit 25 C.C. Salzsäure in einem Kolben, setzt so lange aus graduirter Burette Zinnchlorürlösung zu, bis die gelbe Färbung verschwunden ist.

Darauf giebt man 5 C.C. der Salpeterlösung in den Kolben, kocht einige Minuten, bis NO<sup>2</sup> verschwunden, lässt alsdann wieder tropfenweis Zinnchlorür zufliessen, bis zum Verschwinden der gelben Färbung. Man erfährt so die Zahl der Cubikcentimeter der Zinnlösung, welche 0,01 Salpetersäure entsprechen. Die Anwendung auf Dünger-, Chilisalpeteranalysen ist leicht zu finden, selbstverständlich darf kein Eisenoxyd zugegen sein.

Entsprechend stellt man den Titer zur Bestimmung anderer, hier in Frage kommender Verbindungen, als da sind: Eisenoxyd, Ferridcyankalium, Blei, Mangan, Nickel, Kobalt, nach Ueberführung in Peroxyde, Mennige u. s. w. Die starke Zinnehlorürlösung wird gelegentlich der Reduction grösserer Mengen von Kupferoxydlösungen verwandt. Die Zinnehlorürlösungen verändern allmählig den Titer, weshalb man nach einigen Tagen sie neu stellen muss. Sie halten sich länger unverändert unter einer Decke von Petroleum, auch kann man die viel haltbarere Lösung des Ammoniumdoppelsalzes verwenden. (Monit. scientif. 1875. Juin. 536.)

## Zur Bestimmung des Stickstoffs im Dünger

empfiehlt Lund die Düngerprobe mit doppeltweinsaurem Kali und Natronkalk zu mischen und wie gewöhnlich zu verbrennen. Das entwickelte Ammoniak wird in einer Lösung von Weinsäure in absolutem Alkohol aufgefangen, in welchem weinsaures Ammoniak unlöslich ist. (Tidskr. f. Phys. and Chem. — American Journal of Pharm. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 261.).

## Nitritbildung durch Bakterien.

Ed. Meusel constatirte in mehreren Fällen, entgegengesetzt der seitherigen Ansicht, welche das Vorhandensein der Nitrite in vielen Brunnenwässern der Oxydation des Ammoniaks zuschreibt, dass die salpetrigsauren Verbindungen aus Nitraten entstehen und zwar durch Vermittelung der Bakterien. Beweise waren:

1) Brunnenwasser (bakterienhaltig), welches kein Ammoniak, kein Nitrit frisch enthält, giebt nach viertägigem Stehen Reaction auf salpetrige Säure. Dabei waren Nitrate die einzige Stickstoffverbindung des frischen Wassers.

2) Salicylsäure, Carbolsäure, Benzoësäure verhindern oder

verlangsamen die Bildung der Nitrite.

3) Während Leitungswasser mit reinen Nitraten in Gegenwart von Bakterien die Nitritbildung nicht zeigt, tritt dieselbe auf, wenn man Kohlehydrate zusetzt, z. B. Traubenzucker, Gummi, Dextrin, Stärke, Cellulose.

4) Frisches destillirtes Wasser mit Traubenzucker und Salpeter gekocht und kochend eingeschmolzen, zeigt selbst nach wochenlangem Stehen keine Nitrite, weil keine Fäulniss

eintreten kann ohne Bakterien.

5) Auch faulende Eiweisskörper geben mit Nitraten zusammengebracht Nitrite.

Also erst, wenn wir die salpetrige Säure als directes Fäulnissproduct betrachten, erhalten wir ein richtiges Bild von den Vorgängen der Fäulniss in unseren salpeterreichen Brunnen. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1214.). C. J.

# Nachweis der salpetrigen Säure.

Die Trommsdorff'sche colorimetrische Methode zum Nachweisen der salpetrigen Säure durch Schwefelsäure und Jodkaliumstärke ist in ihrer Zuverlässigkeit von mehreren Seiten namentlich Kämmerer, Aeby und Fischer angefochten worden. W. D. Gratama kommt nun durch in der Abhandlung angeführte Versuche zu dem Resultat, dass folgende Stoffe keine Bläuung der Jodzinkstärke hervorbringen, sofern sie ganz frei von Salpetersäure sind:

- 1) Verdünnte Schwefelsäure weder für sich, noch bei Anwesenheit vieler organischer Substanzen im Brunnenwasser, noch bei Gegenwart von Salpetersäure, respective Kalinitrat.
- 2) Mit Bleiacetat entfärbter und von Blei durch Schwefelsäure befreiter Harn mit der 100 fachen Menge destillirtem Wasser gemischt, gab nach 24 Stunden keine Wirkung auf Jodzinkstärke; auch nicht auf Zusatz von Salpeter; wohl aber nach Zusatz von 0,01 Mgr. salpetriger Säure.
  - 3) Humussaures Eisenoxyd ist ebenfalls wirkungslos; nicht

aber reines Eisenoxyd.

Der Einwand Fischers, welcher sich auf die Thatsache stützt, dass Harnfarbstoffe Jod binden, ist dadurch entkräftet, dass im Brunnenwasser diese Stoffe wegen ihrer grossen Oxydirbarkeit wohl kaum vorkommen können. Durch die vorhergehenden Versuche sind aber auch die Einwände der obengenannten andern Autoren hinfällig geworden, so dass das Trommsdorff'sche Verfahren nach Gratama in Uebereinstimmung mit Fresenius als vollkommen zuverlässig erachtet werden muss. (Zeitschrift für analytische Chemie. Bd. 14, 1. 1872.).

Dr. E. F.

# Reagens zur Unterscheidung der freien Kohlensäure im Trinkwasser von der an Basen gebundenen.

Die Rosolsäure, welche nach Kolbe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxalsäure und Carbolsäure gewonnen wird, dient gegenwärtig vielfach bei Titrirung alkalischer Flüssigkeiten und Säuren als Index. Diese Säure wird nach M. v. Pettenkofer's Erfahrungen durch doppelt kohlensaure und kohlensaure Alkalien, sowie durch alkalische Erden roth gefärbt, hingegen durch freie Kohlensäure entfärbt. Zum Gebrauch wird 1 Th. reine Rosolsäure in 500 Th. 80% igen Weingeist gelöst, die Lösung mit etwas Aetzbaryt neutralisirt bis zur beginnenden röthlichen Färbung, und setzt man von dieser Lösung ½ C. C. auf 50 C. C. Wasser zu. Bei Gegenwart von freier Kohlensäure ist die Flüssigkeit farblos oder gelblich, bei Gegenwart von kohlensauren Salzen wird sie hingegen roth. Ebenso entfärbt sich durch Rosolsäure gefärbtes Wasser auf Zusatz von kohlensaurem Wasser. (Sitzungsber. d. mathem. phys. Cl. d. K. b. Acad. d. Wissensch. 1875. H. I. Aerztl. Intellig.-Bl. Jahrg. XXII. No. 20. p. 208.). C. Sch.

## Bestimmung der Schwefelsäure in Trinkwässern.

Th. Rosenbladt empfiehlt zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure folgende Methode: 1) wendet man einen Indicator an, welcher frisch bereitet wird durch Zusammenmischen von 1 Thl. Essigsäure (5%), 2 Thle. Jodkalium, 3 Thl. Eisenjodürsacharat (Syrup, Ferr. jodat) und 24 Thle. Stärkelösung. 2) Eine empyrische Baryumchloridlösung (3,05 g. BaCl in 1 Liter HO), von welcher jeder C.C. 0,001 g. wasserfreie Schwefelsäure bindet; und 3) eine Kaliumchromatlösung, (2,5 g. Kali chromic, flav. pur. im Liter HO gelöst, dann aufgekocht.) Letztere Lösung wird so eingestellt, dass eine schwach blaue Farbe eintritt, wenn gleiche Volumina Bariumchlorid und Kaliumchromatlösung zusammengemischt und, nach dem Aufkochen und Absetzen des Niederschlages, ein Tropfen von der klaren Flüssigkeit herausgenommen und mit einem Tropfen des Indicators in Berührung gebracht wird. (Pharm. Zeitschrift für Russland. Jahra. XIV. No. 19, p. 577.). C. Sch.

# Schwefelsäure-Bestimmung in den natürlichen Wässern.

Dr. W. Hempel benutzt hierzu die Wildenstein'sche Methode unter Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd als Indicator. Er verfährt hierbei folgendermaassen: 100 C.C. des Wassers werden mit 10 oder 20 C.C. ½, normaler

salpetersaurer Barytlösung versetzt und gekocht, dann lässt man 1 C.C. gleichwerthige neutrale chromsaure Kalilösung zutreten und probirt, ob ein Tropfen der Flüssigkeit auf einer weissen Porzellanplatte mit einem Tropfen Silberlösung zusammengebracht sofort eine rothbraune Färbung giebt. Ist dies der Fall, so fügt man von Neuem Barytlösung bis zur Vernichtung der Silberreaction zu, und geht dann mit der Chromatlösung bis zum scharfen Eintreten der Silberreaction allmählig vor. Durch Addition der bei dieser Arbeit verbrauchten Barytmenge und Abzug der Chromatlösung, erfährt man alsdann den Schwefelsäuregehalt im Wege einfacher Berechnung. Das zu untersuchende Wasser muss vollkommen neutral oder kohlensauer sein, da freie Mineralsäure oder kohlensaure Alkalien das scharfe Eintreten der Silberreaction verhindern, auch bei kalter oder nicht kochender Lösung tritt die Reaction unbestimmter ein. Durch Zusatz von kohlensaurem Kalk, dessen Ueberschuss man nicht abzufiltriren braucht, kann man saure Wässer neutralisiren. Alkalische säuert man erst schwach mit Salpetersäure an, und neutralisirt dann ebenso. Bemerkenswerth ist, dass der Tropfen Silberlösung zur Hervorrufung der Reaction genug Silber enthalten muss, um alles Chlor des zugebrachten Tropfens der Flüssigkeit auszufällen, um dann mit chromsaurem Kali die Reaction zu geben. Die analytischen Zahlenbelege des Verfassers stimmen mit seiner gewichtsanalytischen Ermittelung gut überein.

Wir bemerken dazu, dass ein Indicator für die Wildstein'sche Schwefelsäurebestimmung nicht, wie Hempel sagt, fehlt, sondern bereits von Fleischer, welcher überdies diese Methode einer sehr allgemeinen Anwendung fähig gemacht hat, in Form einer ammoniakalischen essigsauren Bleilösung gefunden wurde.\*) Der Bleiindicator hat aber vor dem Silberindicator mehrere Vortheile. Erstens ist er grade bei grösserer Menge von Chloriden (also auch bei Bestimmung des Gypses in Meerwasser, Salzsoolen oder Mineralquellen) sehr geeignet, wogegen dazu die Silberprobe weniger passend ist. Ferner ist er, weil unlöslicher, auch schärfer als der Silberindicator und tritt sowohl in neutralen als alkalischen Flüssigkeiten selbst bei Gegenwart vieler andrer Stoffe auf. Endlich sagt Hempel selbst, dass man beim Silberindicator eine später eintretende Erscheinung nicht als Indications-

<sup>\*)</sup> S. Journal für practische Chemie. Jahrg. 1872. S. 312.

punkt wählen darf, da auch der in der Flüssigkeit enthaltene chromsaure Baryt mit salpetersaurem Silber sich nach einiger Zeit umsetzt, und eine gleiche Farbenveränderung veranlasst.

Von diesem, für einen Indicator gewiss sehr verhängnissvollen Uebelstand, ist aber die Fleischer'sche Bleireaction ganz frei und darum entschieden zuverlässiger. (Zeitschrift für analytische Chemie. 14. Jahrgang. 1. Heft. S. 17.).

Dr. E. F.

## Die Bestimmung der Phosphorsäure

durch eine volumetrische Uraniumlösung ist beim Titriren der letzteren unbequem. Man soll 10,085 g. völlig trocknes, nicht ausgewittertes phosphorsaures Natron in 1 Liter destillirten Wasser lösen und mit dieser Lösung titriren. Die Schwierigkeit ist, Natronsalz von den verlangten Eigenschaften zu haben. Kayser empfiehlt desshalb: Löse reines phosphorsaures Natron in dem obigen Verhältnisse in destillirtem Wasser. Von dieser Lösung bringt man 50 C. C. in einem Platintiegel zur Trockne und erhitzt im Sandbade bis zu constantem Gewicht. Es ist nun leicht, die Menge der Phosphorsäure in den ursprünglichen 50 C.C. der Lösung zu bestimmen, und die Titrirung der Uraniumlösung wird genau. (Farm. Tidskr. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 261.).

## Verbesserte Methode, Phosphorsäure nach Liebig zu bestimmen.

Stoddart ändert in soweit die Liebig'sche volumetrische Phosphorsäurebestimmung ab, als er anstatt Ferrocyankalium Schwefeleyankaliumlösung anwendet.

Er bereitet sich folgende Lösungen:

- No. 1. Eisenchlorid 240 gran (oder 24 g.)

  Wasser 10000 gran (oder 1 Lit.); tritt keine
  vollständige Lösung ein, werden einige Tropfen HCl hinzugesetzt.
  - No. 2. Phosphorsaures Natron 504,2 gran (oder 50,42 g). Wasser 10000 gran (oder 1 Liter).
- 1 C. C. dieser Lösung = 0,01 g. wasserfreie Phosphorsäure. Mit ihr wird also der Werth der Lösung No. 1 bestimmt.

No. 3. Essignaures Natron  $2^{1}/_{4}$  Unze (oder 100 g.)? Eisessig  $2^{1}/_{4}$  , (oder 100 ,.)? Wasser 10000 gran (1 Liter).

Die Ausführung ist folgende:

Fünf Gran der zu untersuchenden Probe werden in verdünnter HCl gelöst, der filtrirten Lösung 8—10 Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt und der entstandene Niederschlag wieder in wenig Essigsäure gelöst. Man setzt alsdann 1 Drachme der Lösung No. 3 und einige Tropfen Schwefelcyankaliumlösung zu und bringt das Ganze auf 1 Unze Flüssigkeit. Die Lösung No. 1, welche vorher titrirt ist, lässt man nun so lange zufliessen, bis die Rahmfarbe eine röthliche Färbung annimmt. Die Reaction ist dann vollständig und aus der verbrauchten Eisenlösung ist die gefällte Phosphorsäure zu berechnen. Um die Endreaction genau zu erkennen, kann man 1 filtrirten Tropfen mit 1 Tropfen Schwefelcyankaliumlösung auf eine weisse Porcellanschale zusammenbringen, tritt die geringste Rothbraunfärbung ein, so ist die Reaction beendet.

Die Resultate, welche Verf. nach dieser Methode erzielte, waren mit den andern bekannten Methoden übereinstimmend. (The american Chemist. No. 61. July 1875. p. 20.). Bl.

## Auffindung eines Kalkgehalts in der kohlensauren Magnesia.

Um die kohlensaure Magnesia auf Kalk zu prüfen, löst man nach Thresh sie gewöhnlich in verdünnter Säure, neutralisirt mit Ammoniak und versetzt mit oxalsaurem Ammoniak, welches den Kalkgehalt ausfällt. Nach Tresh ist diese Methode nicht zuverlässig, da unter Umständen auch die Magnesia durch Oxalsäure gefällt werden kann. Er schlägt vor, die zu prüfende Magnesia zur Vertreibung der Kohlensäure zu glühen und den Rückstand mit kaltem Wasser eine halbe Stunde in Berührung zu lassen. Der vorhandene Kalk löst sich allein, auch wenn er nur 1 Procent beträgt und wird in der Lösung durch oxalsaures Ammoniak nachgewiesen. Uebrigens sei zu bemerken, dass der durch Glühen des Kalkspathes gewonnene Kalk sich nicht so wie der aus gefälltem kohlensaurem Kalk durch Wasser auflösen lasse. (The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 272. Septbr. 1875. p. 213.).

#### Zur Antimonbestimmung.

Bartley empfiehlt Brom und gewöhnliche NO5 zur Oxydation des Schwefelniederschlags anzuwenden, um es in Sb<sup>2</sup>O<sup>4</sup> überzuführen und als solches zu wiegen. Die Oxydation soll leicht und vollständig sein; wird dahingegen nur conc. NO5 angewandt, so ist dieselbe schwierig und nur mit Zeitaufwand vollständig auszuführen.

Arsensulfide können ebenfalls damit leicht oxydirt werden. (The american Chemist. No. 12. June 1875. p. 437.).

## Verwendung der Salicylsäure beim Titriren

empfiehlt Dr. H. Weiske.

Eine beliebige Menge Salicylsäure wird in destillirtem Wasser gelöst, der etwa ungelöst gebliebene Rückstand abfiltrirt und hierauf die Flüssigkeit mit ein paar Tropfen Eisenchloridlösung versetzt. Alsdann lässt man zu der intensiv gefärbten Lösung aus einer Bürette vorsichtig sehr verdünnte Natronlauge bis zur genauen Neutralisation zutröpfeln, wobei die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe annimmt. Setzt man nun von dieser Flüssigkeit der zu titrirenden Säure ein paar Cubikcentimeter zu, so bleibt letztere anfangs ungefärbt. In dem Maasse jedoch, in welchem die Flüssigkeit beim Titriren mittelst Natronlauge dem Neutralisationspunkte näher rückt, färbt sie sich mehr und mehr violett, bis sie schliesslich kurz vor eingetretener Neutralisation die höchste Farbenintensität zeigt, welche jetzt beim geringsten Ueberschuss von Natronlauge plötzlich vollständig wieder verschwindet. Diese Reaction ist so scharf und zuverlässig, dass sich hierdurch der Neutralisationspunkt leichter und sicherer als mit Lackmustinctur feststellen lässt. (Journ. f. pract. Chem. Bd. 12. C. J. S. 157.)

# Anwendung der Salicylsäure in der analytischen Chemie.

Stärkelösung und Weinsteinlösung bleiben nach Dr. F. Mohr durch Zusatz von Salicylsäure unbestimmt lange haltbar. Ebenso auch eine Lösung von schwefelsaurem Chinin, (Nebenbei übertrifft die Salicylsäure das Rhodankalium an Empfindlichkeit in ihrer Reaction auf Eisenoxydsalze. Der Referent.) (Zeitschrift für analytische Chemie 14, I. 79.).

Dr. E. F.

## Anwendung des Hämatoxylins in der Acidimetrie.

Mitchel hat vortheilhaft eine Hämatoxylinlösung als Indicator in der Acidimetrie angewandt. Er löste 40 gran Hämatoxylin in 5 C.C. Alkohol auf und setzte soviel dest. Wasser zu, um 100 C.C. Lösung zu erhalten. 5 Tropfen oder 0,3 C.C. dieser Lösung genügten bei den Versuchen. Der Farbenwechsel soll so characteristisch und die Uebergänge aus dem sauren in den neutralen Zustand so scharf begrenzt sein, dass man die äussersten Grenzen der verschiedenen Stadien genau erkennen soll und die Empfindlichkeit ausserdem so gross sein, dass 1 Thl. SO3 in 1,540000 Wasser noch bestimmt nachgewiesen werden kann.

Vergleichende Versuche mit Lackmus und Hämatoxylinlösung beweisen die grössere Empfindlichkeit der letzteren. Sie wurde, je nachdem die Menge der freien Säure verhältnissmässig gross war, 3 mal, und wenn die Säure in ausserordentlich kleinen Mengen vorkam, nahe an 5 mal so empfindlich als Lackmus gefunden. Lackmus war nicht anzuwenden, wenn ½000 Gallone Lösung weniger als 0,01680 gran SO<sup>3</sup> enthielt, wohingegen Hämatoxylinlösung in demselben Volumen so ausserordentlich kleine Spuren als 0,00032 gran

SO3 mit Bestimmtheit nachweist.

Die Farbenveränderungen des Hämatoxylins hängen von den entsprechenden Säuren und Alkalien ab, sie treten aber alle bestimmt und scharf begrenzt auf, so der Wechsel, von orange zu grün oder braun, dann zu blau oder violett. Die Säurefarbe scheint immer orange oder orangegelb zu sein ohne Rücksicht der thätigen Elemente, aber die neutralen und Alkalifarben weichen ab, wenn auch immer dieselbe für dieselben Säuren und dieselben Basen. (The american Chemist. No. 63. September 1875. p. 92.). Bl.

# Aschengehalt der Weinsäure und Traubensäure.

August Vogel fand bei einer Versuchsreihe über die Reactionsverschiedenheiten zwischen Wein- und Traubensäure den quantitativen Aschengehalt beider Säuren wesentlich von einander verschieden. Von beiden Säuren wurden ausgebildete Krystalle im Platintiegel über der Gasflamme so lange erhitzt, bis in beiden Fällen eine weisse Asche zurückblieb. Der Rückstand der Traubensäure betrug 0,2 %, der Rückstand der Weinsäure blos 0,06 %. (Neues Repertor. f. Pharm. Bd. XXIII. pag. 728.). C. Sch.

# Aethylschwefelsaures Chinin zu subcutanen Injectionen.

Jaillard empfiehlt dieses Präparat mit der Formel C<sup>40</sup> H<sup>24</sup> N<sup>2</sup> O<sup>4</sup>, C<sup>4</sup> H<sup>5</sup>, 2 SO<sup>3</sup> zu subcutanen Injectionen, indem es in seinem doppelten Gewicht Wasser beim Erwärmen gelöst wird. (Répert. de Pharmacie. Tome III. Février 1875. p. 102.).

Bl.

# Aetherisches Oel des Sumpfporst, (Ledum palustre L.).

Julius Trapp unterwarf eine grosse Menge Blüthen dieses Strauches der Destillation im Dampfapparate und gewann mehr als ein Kilog. flüchtiges Oel, welches frisch dickflüssig, gelblich, leichter als Wasser, von durchdringendem und kopfeinnehmendem Geruch ist. An der Luft erstarrt ein grosser Theil des Oeles zu einer krystallinischen Masse, die in 95 % Weingeist beim Erwärmen leicht löslich ist und in prachtvollen, glänzenden und farblosen sehr langen Prismen krystallisirt. Der flüssige Theil des frischen Ledumöls bleibt in verschlossenen Flaschen einige Zeit flüssig, wird nach und nach dickflüssig und erstarrt nach einigen Monaten zu einer durchscheinenden Masse, in der sich ebenfalls Krystalle bilden, welche aber von einer gallertartigen Substanz umhüllt sind und sich nicht trennen lassen. Lässt man die zerkleinerten gallertartigen Stücke an der Luft liegen, so bedecken sie sich allmählig mit einer weissen, undurchsichtigen Schicht. die die ganze Masse durchdringt und in das feste ätherische Oel verwandelt. Hieraus geht hervor, dass das Oel nur im frischen Zustande flüssig ist. Dieses feste Oel (Ledumcamphor) bildete den Gegenstand der weiteren Untersuchung. Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in prachtvollen Prismen, hat einen nicht unangenehmen Geruch, beissenden Geschmack, ist vollständig flüchtig und im Wasser unlöslich. Mit Jod und Brom verpufft es; ebenso wird es heftig durch Chlor zersetzt und in eine schwarze Masse verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure löst es farblos; wird dieser Lösung etwas NO<sup>5</sup> zugesetzt, so färbt sie sich schön violett. Die Analyse ergab die Formel C<sup>56</sup>H<sup>48</sup>O<sup>2</sup>. (*Pharmaceut. Zeitschrift* für Russl. Jahrg. XIII. pag. 289). C. Sch.

Von einigen Aerzten wird angenommen, weil der sogenannte Pepsinwein und die Pepsinessenz auf Eiweiss nicht lösend wirke, so enthalten diese Präparate überall kein Pepsin. Dasselbe sei mit Alkohol unverträglich. Philipps weist hingegen nach, dass die Wirkung durch gehörige Verdünnung mit Wasser und gelindes Erwärmen allerdings hervorgerufen werde. Danach sei jenen Präparaten eine arzneiliche Wirksamkeit wohl nicht abzusprechen. (The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 207. June 1874. p. 998.).

Wp.

# Ersatz für Leinsaamenumschläge.

Als Ersatz für den bisher gebräuchlichen Leinsaamenumschlag wendet Leliëvre Baumwollenwatte an, welche mit einer Lösung von Caragheen getränkt in zwei Schichten aufeinandergelegt, bis zur Dicke einer Spielkarte gepresst und dann ausgetrocknet ist. Zum Gebrauch wird sie eine kurze Zeit in warmes Wasser gelegt, wodurch sie aufquillt, dann applicirt man sie. Nach 12—18 Stunden kann das Aufquellen wiederholt werden. (The Pharmac. Journ. and. Transact. Third. Ser. No. 237. Jan. 1875. p. 517.). Wp.

# Bildung fester Niederschläge in gusseisernen Wasserleitungsröhren, Entfernung und Verhinderung.

Ausser Sand, Schlamm u. s. w. enthalten alle Wässer mehr oder weniger aufgelöste Salze, die sich nach und nach an den Röhrenwänden niederschlagen, oder die Röhren im Innern inkrustiren. Wie schlimm diese Inkrustationen zuweilen werden können, lehren mehrere Beispiele. Bereits in den 20er Jahren machte man bei den Pariser Wasserleitungen die üble Erfahrung, dass sich die gusseisernen Röhren durch Inkrustationen von Kalkcarbonat und -sulfat von 3 Zoll Durchmesser bis auf einen Zoll verengt hatten. Aehnliche Wahrnehmungen wurden bei einer 420 Fuss langen Röhrenfahrt in Freiberg in Sachsen gemacht. In beiden Fällen half man sich durch Eingiessen von Säuren und zwar in Paris mit HCl, in Sachsen mit SO<sup>3</sup>. Neuerdings zeigten sich derartige Unfälle in Altona, wo eine 16 zöllige Röhrenleitung umgelegt werden musste, weil die Bildung von Eisenoxydknollen

so überhand genommen hatte, dass mindestens ein Zoll des innern Durchmessers verloren ging. Und dies zeigte sich in der Hauptleitung, wo das Wasser niemals still gestanden hatte, vielmehr mit grosser Geschwindigkeit floss. Dabei sitzen diese Knollen dicht zusammen, sind sehr fest und veranlassen durch ihre äusserst rauhe Oberfläche sicher eine so bedeutende Erhöhung der Reibung des Wassers an den Röhrenwänden, dass sich der von der Arbeitsdampfmaschine zu bewältigende Widerstand hierdurch bedeutend erhöht.

Um diese Uebelstände zu heben empfiehlt Oberingenieur Grahn die eisernen Röhren im Innern mit einem Ueberzuge zu versehen, und zwar mit künstlichen Goudron, (Rückstand der Theerdestillation, welchem Asphalt zugesetzt wird,\*) welches nicht spröde und frei von kohlensaurem Kalk ist. (Hannov. Wochenbl. f. Handel u. Gewerbe 1874. No. 3. Polyt. Notizbl. v. Böttger. Jahrg. XXIX. (1874). p. 121.). C. Sch.

#### Zusammensetzung und Heizwerth einiger Torfe der Provinz Preussen.

Die Zusammensetzung derselben theilt H. Ritthausen in folgender Tabelle mit:

Hygroscop.	No. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Wasser	13,36	16,94	18,19	15,89	16,42	14,75
Asche	1,37	1,72	1,73	1,74	11,92	5,18
Kohlenstoff	43,61	45,16	44,33	45,86	41,02	46,83
Wasserstoff	5,17	4,65	4,48	4,65	4,27	4,52
Stickstoff	1,51	1,13	1,12	1,27	2,58	. 1,87
Sauerstoff	35.98	30.40	30.15	30.59	23.79	26.85.

100 Kilo Steinkohlen, in welchen pro Kilo 7000 Wärmeeinheiten angenommen werden, entsprechen folgenden Mengen der einzelnen Torfsorten:

> Torf I. 190 Kilo. 180 II. III. 184 IV. 180 190 VI. 170 22

(Centralbl. f. Agriculturchemie. Jahrg. III, 180.). Kr.

<sup>\*)</sup> Scheint den bekannten Uebelstand keineswegs zu beseitigen, sondern nur zu verlangsamen. Rchdt.

## Reproduction von Landkarten.

Eine neue Methode der Reproduction von Landkarten wurde von Herrn Evrard der geographischen Gesellschaft von Paris vorgeschlagen. Dieselbe beruht auf der Umwandlung von Eisencyanür in Berlinerblau unter der Einwirkung des Sonnenlichtes, welche nach erfolgter Abwaschung des mit Eisencyanür imprägnirten Papieres hervortritt. Ueberdeckt man ein derartig präparirtes Papier mit der zu reproducirenden, auf durchsichtiges Papier gezeichneten Karte, so wird das erstere an den schwarzen Stellen der Karte nicht angegriffen werden, und man wird nach dessen Abwaschung ein deutliches Kartenbild weiss auf blau erhalten. (Aus der Revue scientifique durch das Ausland 1874, S. 560. Dinglers Polyt. J. CCXIII, 176.).

#### Amerikanische Arzneimittelfabrikanten.

In den Vereinigten Staaten hat sich die Fabrikation im Grossen der Herstellung mancher Arzneimittelformen in solchem Grade bemächtigt, dass z. B. Chininpillen nur selten in den Apotheken gefertigt, sondern von Fabrikanten bezogen werden, welche dieselben in sehr eleganter Arbeit unter Bezeichnung des Gehaltes an wirksamer Substanz liefern. Genaue in letzter Zeit vorgenommene Prüfungen solcher Fabrikate durch die Apotheker haben durchweg ergeben, dass nicht nur zu wenig, manchmal kaum 30 Procent des declarirten Chinins darin vorhanden, sondern dass demselben häufig sogar Cinchonin substituirt war. Ein neuer Beweis, dass keine Prüfung unterlassen werden soll bei Gegenständen, welche nicht vom Apotheker selbst bereitet worden sind. (The Pharmaeist, Chicago. May 1875.).

# Apomorphin als Brustmittel.

Jurasz fand das Apomorphin wirksam in Fällen von Luftröhrenentzündung (Tracheïtis) und Entzündung der Luftröhrenäste (Bronchitis), einschliesslich der Inflammation der grossen und kleinen Bronchien. Die zähen Sputa wurden leicht entfernt und ausgeworfen. Das anfangs trockne, blasende und pfeifende Schnarchen verschwand bald. Die Anwendung war: Apomorph. hydrochlorat. 1 bis 3 Centig., Aq. dest. 120 g., Acid. hydrochlorat. 5 Tropfen, Syr. simpl.

30 g.; zweistündlich einen Esslöffel voll. Die Dosis des Apomorphins war also 1 bis 3 Millig. Der erste Löffel voll veranlasst Unbehagen, was aber schon beim zweiten nicht mehr der Fall ist. Die Salzsäure wird zugesetzt, um die grüne Farbe des Apomorphins in Lösung zu verhindern. (Med. and Surg. Reporter. — American Journal of Pharmacy. Vol. XL VII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 86.). R.

# Untersuchungen über die Rohfaser der Gramineen.

Verschiedene Chemiker und Physiologen haben die Beobachtung gemacht, dass im Organismus der Pflanzenfresser nach dem Genuss bestimmter Vegetabilien eine vermehrte Hippursäurebildung stattfindet, so nach Fütterung von Gräsern.

A. Stutzer untersuchte die Rohfaser der Gramineen, um festzustellen, ob in derselben Benzoylverbindungen präformirt enthalten sind. Der grösste Theil der Rohfaser besteht aus Cellulose; sie lässt sich nicht völlig mit H2 SO4 ausziehen, da ein Theil sehr von incrustirenden Stoffen (Kalk, Kieselsäure u. s. w.) überzogen ist. Das von einigen Chemikern für eine isomere Cellulose gehaltene Lignin lässt sich leicht in einen Körper überführen, der alle Reactionen der gewöhnlichen Cellulose giebt, und ist nach Ansicht des Verfassers eine bald mehr, bald weniger mit incrustirenden Stoffen imprägnirte Cellulose. Durch Oxydation mit HNO3 erhält Herr Stutzer Bernsteinsäure, Korksäure und in grosser Menge Oxalsäure. Zur Untersuchung auf Benzolverbindungen wurde die Faser allmählig in ein Gemisch von 1 Vol. rauchender HNO<sup>3</sup> und 2 vol. conc. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> eingetragen. Sämmtliche Faser wurde gelöst. Waren irgend welche Verbindungen der Benzolgruppe zugegen, so mussten sie durch die heisse HNO3 in Mono-resp. Di- oder Trinitroverbindungen übergeführt sein. In der Lösung befand sich Bernsteinsäure, Korksäure und Oxalsäure, Benzolverbindungen waren darin nicht nachzuweisen. (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft VIII, 575.).

# Darstellung von Chromgelb und Chromorange zum Färben von Papierstoff.

Nach den Versuchen von M. Faudel (Centralblatt für Papierfabrication) ist die Vorschrift von Gentele die einzig brauchbare. Man löse 10 Gew.-Th. Bleizucker in etwa 10 Th,

heissem Wasser und verdünne mit weiteren 10 Th. kaltem Wasser. Ebenso löse man 2 Th. doppelt chromsaures Kali in 10 Th. heissem Wasser, füge 1 bis 2 Th. concentrirte englische Schwefelsäure von 66° B. hinzu, und verdünne gleichfalls mit 10 Th. kaltem Wasser. Sind beide Lösungen erkaltet, so giesse man unter fleissigem Umrühren die zweite in die erste. Es bildet sich dabei ein schöner hellgelber Niederschlag, welcher nur durch Anwendung von Wasser entziehenden Substanzen (wie Chlorcalcium oder Chlorzink) den Ton wechselt. Ein nicht zu starkes Erwärmen verändert die Farbe nicht mehr, und beim Erkalten geht eine etwa eingetretene Veränderung wieder zurück. Die bei diesem Process bleibende freie Säure hat durchaus keinen schädlichen Einfluss auf die Fabrication des Papieres, und kann von der am Boden des Gefässes lagernden Farbe durch einen Heber abgezogen und durch frisches Wasser ersetzt werden. - Ein Zusatz von Chlorkalklösung zur fertigen Farbe, wie C. F. Dahlheim ihn vorschlägt, ist nicht zu empfehlen.

Ein Chromgelb mit starkem Stich ins Orange, welches vollkommen wiederstandsfähig gegen Alaun, Säure und Hitze ist, stellt man sich leicht dar, indem man 10 Th. Bleizucker in 10 Th. heissem Wasser, und ebenso in einem zweiten Gefässe 3,8 Th. doppelt chromsaures Kali in 10 Th. heissem Wasser auflöst, dieser zweiten Lösung vorsichtig 3,6 Th. krystallisirte Soda zufügt, wenn Alles sich gelöst hat, unter Umrühren die zweite Lösung in die erste giesst, und das Ganze noch 1/2 Stunde lang durchkochen lässt.

Die beiden eben beschriebenen Farben zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus, und es lassen sich, wenn man sie beide nach verschiedenen Verhältnissen mischt, wohl noch brauchbare Zwischenstufen in der Nuancirung auffinden. -Bei Anwendung von Chromorange ist ein Vorschlag von Erfurt bemerkenswerth, statt des üblichen Alaunes beim Leimen des Papieres, welcher das Orange heller färbt, Zinn. chlorür anzuwenden. Weniger empfehlenswerth ist seine Methode der Darstellung von Chromorange und Chromroth mittels Bleizucker und Bleiglätte. Die Bleiglätte löst sich nur langsam und schwierig in der Bleizuckerlösung, und weiss man nie recht sicher, wenn und ob eine vollständige Lösung stattgefunden hat. Macht man aber die Bleizuckerlösung mit Natronlauge basisch, und fällt dann heiss mit neutralem chromsaurem Kali, so erhält man auf schnelle und sichere Weise feurige und gut deckende Farben. Ein schönes Orange lässt sich damit erzielen, wenn man 10 Th. Bleizucker in 5 Th.

Wasser heiss löst, und 13,5 Th. Natronlösung von 6 Proc. Natrongehalt, sowie hinterher eine Lösung von 2,3 Th. doppeltchromsaurem Kali in 2 Th. heissem Wasser und 8 Th. Lauge zusetzt und gut durchkocht. - Ein noch tieferes Orange erhält man durch Zusammengiessen und Kochen der Lösungen von 10 Th. Bleizucker, 5 Th. Wasser und 18 Th. Lauge mit einer solchen von 1,9 Th. doppeltchromsaurem Kali, 1.5 Th. Wasser u. 6,6 Th. Lauge; ein prachtvolles Roth schliesslich aus 10 Th. Bleizucker, 5 Th. Wasser u. 24 Th. Lauge, u. von 2,3 Th. doppeltchromsaurem Kali, 2 Th. Wasser und 8 Th. Lauge. Hierbei ist immer Lauge von 6 Proc. Natrongehalt oder 110 B. verstanden. - Statt Bleizucker kann auch vortheilhaft die äquivalente Menge salpetersaures Blei genommen werden. (Dinglers P. J. Bd. CCXIV, 499.).

# Stuhlzäpfehen mit Extract.

Barnouvin löst das entspr. Extract in der geringsten Menge Wasser auf und vermischt es aufs innigste mit etwas Schmalz. Diese Salbe wird alsdann über sehr gelindem Feuer unter Umrühren dem geschmolzenen Wachs und Cacaobutter einverleibt. Die Mischung gelingt vollständig, so dass sie in Formen ausgegossen werden kann. Chloralhydrat lässt sich eben so gut einverleiben z B.

J			
Extr. bellad.	0,01	Extr. Ratanh.	1,0
Axung.	0,50	Aquae fero., so we-	
		nig als möglich	
Cer. alb.	1,0	Axung.	1,0
Butyr. cacao	3	Cer. alb.	2,0
M. f. sup. un.	_	Butyr. cacao	1,50
•		M. f. sup. un.	-,

(Répert. de Pharmacie. Tome III. Mars 1875. p. 142.). Bl.

# Aggregatzustand der Sonnenflecke.

Nach F. Zöllner ist die Voraussetzung schlackenartiger, durch Ausstrahlung an der glühend flüssigen Oberfläche der Sonne entstandener Abkühlungsproducte die einzige Annahme zur Erklärung der Sonnenflecke, welche nicht zu Widersprüchen mit physikalischen Gesetzen und sicher verbürgten Beobachtungen führt. (Poggendorffs Annalen, Bd. 152, 291. Dinglers Polyt. J. Bd. CCXIII, 452.). Kr.

#### Ueber die Pharmacie in Dänemark

schreibt Hans M. Wilder: Die Zahl der Apotheken in Dänemark ist begrenzt, da die oberste Medicinalbehörde dieselben controlirt. Ein Privilegium oder eine Licenz wird nur an Personen verliehen, die von der competenten pharmaceutischen Behörde dafür empfohlen werden, und auch dann nur, wenn ein wirkliches Bedürfniss für eine Apotheke vorhanden ist. Es giebt zwei Arten von Privilegien: reale und seit 1842 persönliche; erstere sind verkäuflich an solche, die den gesetzlichen Anforderungen genügt haben, (alle vor 1842 verliehenen Privilegien wurden in der Praxis als reale betrachtet), letztere gelten nur für die Lebenszeit und sind nicht übertragbar. Stirbt der Inhaber einer solchen, so ist die Stelle der Bewerbung offen, wenn nicht, was gewöhnlich der Fall ist, die Wittwe das Geschäft unter Leitung eines Provisors noch einige Zeit fortführen darf.

Man strebt jetzt danach, alle reale Privilegien in persönliche zu verwandeln, und stösst auf dieselben Schwierigkeiten wie in Deutschland und anderwärts; Schweden ist das einzige Land, das diese Frage befriedigend gelöst hat. Bezüglich des "Freihandels" besteht in Dänemark wie in andern Ländern der Streit zwischen Apothekern mit Apotheken und solchen ohne diese. Die Apotheken entwickelten sich nach und nach aus den Laboratorien der Aerzte. Das erste Privileg erhielt 1536 die "Svane Apothek" in Kopenhagen, die sechs nächsten sind von 1543, 1549, 1573, 1585, 1591. Die ganze Anzahl der Apotheken betrug 1870 nur 115 auf eine Bevölkerung von 1,783,585, woraus hervorgeht, dass ein Apotheker in Dänemark sein gutes Auskommen hat.

Die Sammlung von Medicinaledicten begann 1660; schon 1668 wurden jährliche Revisionen der Apotheken angeordnet, aber das ganze Medicinalgesetz in 30 Paragraphen erschien erst 1672, enthaltend die Pflichten und Erfordernisse der Apotheker und nebenbei auch der Aerzte.

Nur regelrecht graduirte Aerzte dürsen Recepte verschreiben. Die Apotheken sollen mindestens einmal im Jahre revidirt werden, wenn nöthig zweimal und öster. Die Revision erstreckt sich auf die Qualität der Droguen und Präparate und darauf, ob die Preise mit der jährlich edirten Arzneitaxe übereinstimmen. Giste sind in einem besondern Gelasse unter Schloss und Riegel zu bewahren; Arsenik und Sublimat darf nur der Apotheker selbst abgeben.

Bei Ordination von Giften oder heroischen Arzneimitteln muss der Arzt deren Namen und Mengen voll ausschreiben. er darf sich keiner Abkürzungen oder chemischer Zeichen bedienen. Nur approbirte Apotheker dürfen Apotheken haben und jeder muss mindestens einen Gehilfen halten. Sie müssen ihren Lehrlingen gestatten, den Professor der Botanik auf seinen Excursionen zu begleiten, oder doch soviel als möglich Arzneipflanzen in ihren Gärten cultiviren. Sie dürfen keine Ordinationen machen; die Präparate müssen sie selbst anfertigen, die Electuare werden in Gegenwart mehrerer Aerzte gemischt und von diesen mit Namen, Datum und Menge signirt. Das Dispensatorium Hafniense ist maassgebend, das von Zeit zu Zeit von einem ärztlichen Collegium revidirt wird. Die Forderung des Apothekers hat vor allen andern Forderungen und Rechnungen den Vorzug. Substitutionen sind nicht gestattet; in zweifelhaften Fällen ist der Arzt zu befragen. Der Arzt darf keinen Antheil an einer Anotheke haben.

1753 erschien ein Edict, nach welchem kein Apotheker mehr als ein Geschäft in derselben Stadt haben dürfe; 1796 das erste detaillirte Giftgesetz, darin u. a., dass Arsenik nur gegen einen Schein vom Bürgermeister oder Pfarrer, und auch nie mehr als 30 g. abgegeben werden dürfe; 1843 wird der Verkauf von Bleiwasser ohne Ordination gestattet.

1810 wird den Apothekern aufgegeben, dass sie dem Kreisphysicus Anzeige zu machen hätten, wenn sie die Stadt auf länger als 24 Stunden verlassen, falls ihr Gehilfe kein examinirter Apotheker ist. Bei Ueberschreitungen der Arzneitaxe erhält der Apotheker zum erstenmal eine Strafe von 150 Mark, im zweiten Falle von 300 und verliert beim dritten Male sein Privilegium. Ein Gehilfe erhält die halbe Strafe und wird beim dritten Male für unwürdig erklärt in einer Apotheke Dänemarks zu fungiren (12. April 1812).

Die erste Pharmacopoea Danica erschien 1772, die folgenden 1805, 1840, 1850, (1857), 1860. Daneben bestehen noch Arzneiformeln für Hospitäler, für Militär und für die Armen.

Der Lehrling muss mindestens 15 Jahre alt sein und eine der zwei obersten Gymnasialklassen verlassen haben. Andernfalls hat er ein Examen in Schulfächern, namentlich in Latein zu bestehen. Die Lehrzeit ist 4 Jahre, dann kann er das Physikatexamen machen. Dieses erstreckt sich auf Uebersetzen der Pharmacopöe, Erkennen von Droguen, Lesen abgekürzter Recepte, Berechnen und Anfertigen von Recepten, Darstellen leichter Präparate, practische Chemie, Gesetz über Gifte und deren Dosen, Botanik der einheimischen Medicinalpflanzen. Besteht er das Examen, so wird er Gehilfe', darf auf eigne Verantwortung Recepte besorgen, darf jedoch die Apotheke nicht länger als 24 Stunden verwalten. Hat er mehrere Jahre als Gehilfe fungirt oder zwei Semester an der Universität studirt, so kann er sich zum Candidatenexamen melden, durch welches er Apotheker, doch ohne Apotheke, wird.

Bei diesem Examen ist ein officinelles chemisches Präparat anzufertigen, eine oder mehrere Prüfungen und eine qualitative Analyse eines mechanischen Gemenges zu machen. Ueber alle drei Gegenstände ist an drei auf einander folgenden Tagen während 12 Stunden täglich unter strengster Clausur eine schriftliche Arbeit zu liefern.

Im mündlichen Examen werden behandelt: practische Pharmacie, theoretische und practische Chemie, Naturphilosophie, Botanik, Pharmacologie. Die Censuren sind: laudabilis prae ceteris, laudabilis, haud-illaudabilis, non contemnendus. Gehilfen mit letzterer Censur versuchen gewöhnlich das Examen noch einmal.

Bei Anfertigen von Recepten muss der betreffende Receptor seinen Namen auf die Signatur schreiben, so dass im Falle eines Irrthums der Schuldige gleich ermittelt ist. Es ist den dänischen Apothekern im allgemeinen nicht gestattet, ausser Droguen und Arzneien (einschliesslich Eau de Cologne, Pomade, Haaröl, Chocolade) andere Dinge zu verkaufen, doch wird in kleinen Ortschaften und bei kleinem Geschäft davon abgesehen. Als Curiosität sei erwähnt, dass 1804 zu Gunsten eines solchen Apothekers den Händlern am Platze verboten wurde, Terpenthinöl, Salpeter, Lakritzenholz und Saft, Salmiak, Guajakholz u. dgl. zu verkaufen.

Ein Verzeichniss der Gehilfen wird seit 1770 geführt und zählte 1870—1140 Namen. Unter diesen haben sich ausgezeichnet zunächst und vor Allen H. C. Oerstedt (1797 Gehilfe), der Entdecker des Electromagnetismus; W. C. Zeise (1815 Gehilfe), bekannt durch seine Untersuchungen über Mercaptan, Thialäther, Xanthinsäure und Aether, Wirkung des Platinchlorids auf Alkohol u. s. w.; E. A. Scharling (1828 Gehilfe) stellte Untersuchungen an über Stärke, Fette, Oelharze und Balsame an; W. Neergaard, Vice-Präsident des New-York College of Pharmacy (1831 Gehilfe); Baruch S. Levy oder Lewy (1835 Gehilfe) bekannt durch seine

Untersuchungen über die Atmosphäre, über Wachs u. s. w. und durch seine Verbindung mit der Münze in Paris.

Es giebt in Dänemark zwei pharmaceutische Journale: das eine seit 1844 (Archiv for Pharmaci og technisk chemi) erscheint vierteljährlich, das andere (Pharmaceutisk Tidende) erscheint wöchentlich. Es bestehen zwei pharmaceutische Vereine. Das Sundheds Collegium zählt zwei Aerzte und zwei Apotheker zu seinen Mitgliedern. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVI. 4. Ser. Vol. IV. 1874. pag. 545 seq.).

## Ueber Os Sepiae

schreibt Thomas S. Wiegand: Es ist kein Knochen in dem eigentlichen Sinne, wie wir davon bei den Wirbelthieren sprechen. Dies "weisse Fischbein" wird häufig schwimmend im Mittelländischen Meere gefunden, in noch grösseren Massen an den Küsten Australiens. Es ist von länglich ovaler Gestalt, 7 bis 24 Centimeter lang, die Breite etwa 1/3 der Länge, an der Oberseite und den Kanten hart, weich an der Unterseite, an beiden Seiten convex; sein specifisches Gewicht ist etwa 0,935. Seine Zusammensetzung, obgleich kalkhaltig, ist von der der Knochen verschieden, etwa 83 Procent kohlensaurer Kalk mit etwas Magnesia und Chlornatrium, doch nur wenig organische Substanz. Die Structur ist ganz eigenthümlich. Ein frischer Bruch zeigt das Kalksalz in Schichten, getragen von Pfeilern aus demselben Material, in regelmässigen Reihen. Wood vergleicht diese Anordnung mit einem Riesendamm en miniature.

Die Sepia officinalis, die dieses Fischbein liefert, gehört zur Klasse Mollusca, Ordnung Cephalopoda. Der Gattungsname Sepia stammt daher, dass das Thier, wenn es geärgert wird oder in Gefahr ist, durch Ergiessung einer dunkeln Flüssigkeit das Wasser um sich herum trübt, um so der Verfolgung zu entgehen. Es findet sich häufig an den Küsten Australiens, doch wird der meiste Handelsbedarf von Europa geliefert.

Die verschiedenen Namen: Grosser Polyp, Riesenblackfisch, Kraken, Teufelsfisch u. s. w. haben sie von einigen Schreckerscheinungen, die glaubwürdige Beobachter berichtet haben, Montfort hat die Thiere genau beschrieben. Der Angriff eines derselben auf ein Schiff, das von St. Malo in Frankreich aussegelte, ist durch ein Gemälde verewigt, das

in der Kirche St. Thomas in genannter Stadt aufgehängt ist und das Schiff zeigt, wie der Polyp dasselbe bis-zu den Mastspitzen mit seinen Armen umschlungen hält. Das Fahrzeug wurde nur mit grösster Anstrengung gerettet, indem man die Arme durchhieb. Doch ist die Sepia officinalis an solchen Dingen unschuldig, die kleineren Gattungen der Familie sind im allgemeinen friedlich, obgleich sie bisweilen an den Küsten von Madagaskar die Badenden ansaugen. Eines der neuesten derartigen wie es scheint verbürgten Ereignisse berichtet der London Spectator. An den Küsten von Neu-Fundland in der Conceptions-Bai sahen Fischer etwas, das sie für ein Wrack hielten, wurden aber beim Herannahen von einem Blackfisch angegriffen, der zwei Arme um das Boot legte. Sie wurden durchhauen, und der Fisch nahm Reissaus, das Meer auf hunderte von Metern schwarz färbend. Der eine Arm von hellrother Färbung und ganz knorpelig wurde im St. John's Museum aufbewahrt und war über 6 Meter lang. Dadurch wird zugleich einiges wahrscheinlich, was Victor Hugo in seinen "Meeresarbeitern" erzählt.

Die Verwendung, die Os Sepiae in der Pharmacie findet, ist unbedeutend. Getrocknet und gemahlen giebt es feinen kohlensauren Kalk und dient hauptsächlich zur Darstellung von Zahnpulvern u. dgl. In den Künsten wird die Sepia, ein schwarzer Farbestoff, verwandt. Sie wird von dem Fische in einer Art Blase abgesondert, die er nach Belieben zusammenziehen kann und so die Tinte in das umgebende Wasser

spritzt.

Ein paar Worte über Zahnpulver. Von grösster Bedeutung ist, dass die Basis derselben frei ist von allen scharfen, griesigen Theilen, durch welche der Zahnschmelz leiden würde. Alle Bestandtheile müssen sorgfältig gepulvert und durch feine Siebe geschlagen werden. Wenn Farbe zugefügt werden soll, die gewöhnlich roth ist, so thut man am besten, das kalkige Pulver mit einer Lösung von Karmin in Ammoniakwasser zu tränken und das so behandelte Pulver der Luft auszusetzen, bis das Ammoniak verflogen und das Pulver trocken ist. Zu dieser Kalkgrundlage des Zahnpulvers werden die andern Materialien zugesetzt, und das Ganze durch Sieben gründlich vereinigt.

Betton's Zahnpulver besteht aus:
Gepulvertes weisses Fischbein
Gepulverte Veilchenwurzel
Gepulverte präparirte Kreide
Moschus

2 Kilog.
2 "
1/2 "
48,72 Centig.

Rosenöl	48 Tropfen
Lavendelöl	48 ,
Karmin	19,488 g.
Ammoniakflüssigkeit	1,827 Dekag.
Wasser	17,540 ,,

Der Karmin wird mit dem Ammoniak verrieben, das Wasser zugesetzt und damit die Kreide und das Fischbeinpulver imprägnirt. Nach dem Trocknen wird die Veilchenwurzel, die mit den angegebenen Materialien parfümirt ist, mit den gefärbten Substanzen zusammengesiebt.

# Piesse's Fischbeinpulver besteht aus:

Gepulvertes weisses Fischbein-	250 g.
Gefällter kohlensaurer Kalk	500 "
Gepulverte Veilchenwurzel	250 ,,
Citronenöl	29,232 ,,
Neroliöl	14,616 "
Karmin	1,827 "
Ammoniakflüssigkeit	7,308 "
Wasser	43,848 ,,

Die Darstellungsmethode wie oben.

(American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 7 seq.).

#### Das Pulver von Phytolacca decandra

bewirkt nach Cressler beim Einathmen Vergiftungserscheinungen bestehend in Trockenheit der Kehle, Husten, Niesen, Augenentzündung, Erbrechen und Purgiren, Schmerzen in den motorischen Muskeln. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 196.).

#### Das sogenannte amerikanische Opium

enthält nach Untersuchung von Ebert gar kein Opium, sondern ist wahrscheinlich Lattichextract. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVI. 4. Ser. Vol. IV. 1874. pag. 541.).

#### Das Crab orchard Salz

wird nach Mattison von einem Epsom Belt genannten Landstriche in Lincoln County, Kentucky, gewonnen. In den Boden werden Vertiefungen gegraben, in welchen der Regen sich sammelt, nachdem er das an Kali-, Natron- und Magnesiasulphaten reiche Land durchdrungen hat. Diese Lauge wird dann in eisernen Kesseln eingedampft, und das Salz in Fässern auf den Markt gebracht. Es enthält neben den Alkalisulphaten etwas Chlornatrium und 15 bis 40 Procent organische Stoffe. Der bis 30 Procent betragende unlösliche Rückstand besteht aus Kieselsäure, organischen Stoffen neben 1/10 bis 1 Procent Eisenoxyd. Neben dem aus dem Lande gewonnenen Salze kommt jedoch auch eine grosse Menge künstlich dargestelltes in den Handel zum Schaden der Gesellschaft, welche den Landstrich zur Salzgewinnung gepachtet hat. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 229.).

#### Die Bienenzucht in Algerien.

Bis zum Jahre 1864 war die Statistik der Bienenzucht in dieser französichen Provinz ganz vernachlässigt worden, und nur erst seit dieser Zeit haben officielle Zählungen der Bienenzüchter so wie der gehaltenen Bienenstöcke stattgefunden, welche die in nachstehender Tabelle zusammengestellten Resultate ergaben:

Jahr.	Provinz.	Zahl der europäichen Bienenzücht.	Zahl der Bienenst.	Zahl der eingeborenen Bienenzücht.	Zahl der Bienenst.
ouni.		Dichenzacht.	Dichenso.		
1	Algier		-	3,791	28,901
1864 {	Constantine	127	333	9,062	83,223
	Oran	~,98 .	758	3,787	32,545
- (	Algier	105	662	7,487	59,119
1865	Constantine	97	777	10,561	64,614
)	Oran	153	1,656	4,794	32,568
(	Algier	183	2,164	7,594	48,174
1866 {	Constantine	135	3,016	11,739	73,382
į	Oran	175	1,421	4,166	32,536
		1,073	10,787	62,981	455,062

Es handelt sich also im Mittel eines jeden dieser 3 Jahre um den Betrieb von 155,283 Bienenstöcke der Europäer und Eingeborenen. Am meisten beschäftigen sich die Kabylen mit Bienenzucht, und es giebt unter ihnen Bienenzüchter, welche 800 bis 1000 Bienenstöcke besitzen.

An Wachs wurde während der Periode von 1864—1866 aus den verschiedenen Häfen Algeriens ausgeführt:

1864 79,192 Kilog. 1865 76,338 ,, 1866 71,230 ,, 226,760 Kilog.

was also im Jahresdurchschnitt ungefähr 75,586 Kilog, beträgt. Da man nun auf einen Bienenstock etwa 500 g. Wachs rechnet, so würde der jährliche Gesammfbetrag sich auf 77.641 Kilog, stellen, wovon 2,055 Kilog, im Lande selbst verbraucht wurden. Da ferner der Marktpreis des Wachses sich auf 400 Frcs. für 100 Kilog. stellt, so ergiebt sich, dass die algierische Jahresproduction von Wachs einen Werth von 310,580 Frcs. repräsentirt. — Der von den Eingeborenen gesammelte Honig ist so schlecht behandelt und lässt so viel zu wünschen übrig, dass er von dem Ausfuhrhandel zurückgewiesen wird, er wird von den Eingeborenen statt des Zuckers verbraucht. Der muthmassliche Ertrag eines Bienenstockes an Honig (bei den Europäern so wie bei den Eingeborenen im Mittel zu 6 Kilog., und der Verkaufspreis eines Kilogramm zu 1 Frc. 50 Cent. angeschlagen) ergiebt einen weitern Werth von 1,397,547 Frcs. - Ein mit Bienen bevölkerter Stock kostet in Algerien 5 Frcs. (in Frankreich zahlt man 16 bis 20 Frcs.); jene obenerwähnten 155,283 Bienenstöcke repräsentiren daher einen Werth von 776,415 Frcs., oder, mit andern Worten, das Anlagecapital der gesammten algierischen Bienenzucht beträgt noch nicht einmal die Hälfte des aus der Bienenzucht erhaltenen Jahresertrags, ein höchst merkwürdiges Factum, insofern wohl nur wenige Culturen ein gleich ausgezeichnetes Resultat zu liefern im Stande sind.

Es könnte übrigens die Bienenzucht noch ansehnlich gesteigert, ja verdoppelt werden, wenn man unter den Eingebornen die Magazinbienenstöcke, und seien es auch die allereinfachsten, verbreiten könnte.

In der Provinz Constantine wird die Bienenzucht von den Europäern noch wenig betrieben. Bei den Eingebornen giebt es zahlreiche Bienenstöcke, doch ist das ganze Verfahren bis jetzt noch ein sehr rohes geblieben.

In der Provinz Oran betrieben die Eingebornen die Bienenzucht in ziemlich grossem Maassstabe, obschon ohne grosse Intelligenz. Von den Europäern lassen sich nur Wenige damit ein. Der nach der arabischen Weise gewonnene Honig (die Honigwaben werden, ohne dass man vorher den sogenannten Jungferhonig gewinnt, direct ausgeschmolzen) verkauft sich mit 1 Frc. bis 1 Frc. 50 Cent. das Liter, während die gleiche Menge nach europäischer Art behandelten Honigs mit 2 bis 2 Frcs. 50 Cent. bezahlt wird. Das nach der einen wie andern Methode gewonnene Wachs wird zum Preise von 3 Frcs. bis 3 Frcs. 50 Cent. pro Kilog. verkauft. Die Jahresproduction eines 100 Stöcke umfassenden Bienenstandes eines Eingebornen beläuft sich durchschnittlich auf 300 Liter Honig und 50 Kilog. Wachs, während ein gleich grosser Bienenstand eines Europäers mindestens das Doppelte an Honig wie an Wachs einträgt. (Petzholdt, Frankreich und Algerien, S. 367 bis 421. Verlag von Hermann Fries. Leipzig.)

#### Asa foetida auf dem Markte in Bombay.

Auf dem Droguenmarkte in Bombay werden nach Dymock 3 Asa foetida-Sorten gefunden, welche den Kaufleuten unter den Namen Abus ha heree Hing, Kanda haree und Hingra bekannt sind. Verfälschungen und Verwechselungen kommen mannigfaltig vor.

Abus ha heree Hing kommt aus den Häfen des persischen Meerbusens hauptsächlich aus Abushaher und Bunder Abbas. Es wird aus Ferula alliacea de Boissier in den Khorassan und Kerman gewonnen.

Verf. kam in Besitz von jungen Pflanzen, welchen Gummiharz anhing und welche mit zahlreichen Blüthen und reifen Früchten versehen waren. Die Saamen wurden an verschiedene botanische Gärten geschickt.

Die jungen Pflanzen selbst waren in der Gegend von Yezd und Kerman gesammelt, waren  $3\frac{1}{2}-4'$  hoch und waren die Wurzeln von einigen jungen Pflanzen, welche noch nicht geblüht hatten, sehr frisch, als sie in Bombay ankamen. Als dieselben angeschnitten wurden, schwitzten sie eine dicke milchige Flüssigkeit aus, welche nach einigen Tagen braun und durchscheinend wurde.

Diese Drogue allein kommt auf dem Zollamte in Bombay unter dem Namen Hing oder Asa foetida vor; die anderen Sorten werden Hingra genannt; die Hingsorte, welche je nach dem Alter den Ansehen nach verschieden ist, ist, wenn sie ganz frisch ist, weich und von Melassen-Consistenz. Die Farbe ist olivenfarbig, dunkelbraun und der Geruch wie knoblauchartig. Mit fast gleichen Volumen Wurzelüberbleibsel vermischt wird diese Drogue nach einiger Zeit hart, durch-

scheinend und nimmt eine braungelbliche Farbe an.

In 1872-1873 sind 3367 engl. Centner (171000 Kilo) ungefähr von dieser Drogue aus dem Persischen Meerbusen verschifft worden. Die Kanda haree hing ist eine sehr seltene Sorte und kommt auf dem Markte nur dann und wann vor. Sie wird von Kandahar in unregelmässigen länglichen Säcken, welche aus Bockshäuten mit den Haaren gemacht sind, versandt. Frisch kommt diese Asa foetida in schuppigen Stücken, welche mit flüchtigem ätherisch. Oele imprägnirt sind, vor. Der Geruch nähert sich einem Gemisch von Knoblauch und Kümmel und die Farbe ist gelb, opalfarbig. Nach einiger Zeit trocknet sie ein, wird nach und nach vollständig durchsichtig und goldgelb. Zu gleicher Zeit geht ihr Aroma verloren und der Geruch kommt den besten Asa foetida-Sorten des europäischen Handels gleich. Kanda haree hing ist in Bombay nur wenig bekannt und wird im Kleinhandel nicht verkauft. Es kostet noch einmal so viel als das Abus ha heree, ist nicht immer anzuschaffen und wird als Gewürz von den Reichen des nördlichen Indiens verbraucht.

Hingra oder die Asa foetida des europäischen Handels wird von Bombay in grossen Quantitäten versandt und zwar die Südpersische und die Afghanistan'sche. Die Persische kommt in sogenannten Thränen, welche mehr oder weniger zusammengeklebt sind oder in weichen, weissen und schleimigen Broden vor. Das meiste davon wird nach Europa versandt, entweder in Kisten oder in zusammengenähten Häuten. Nur das ärmste Volk wendet wohl von dieser Sorte entweder als Arznei oder als Gewürz etwas an. Dieses Gummiharz ist Anghuzeh-i-lari der Perser, welches ohne Zweifel von irgend einer Kämpfer-Pflanze komme. Sein Preis ist sehr verschieden. Die Afghan'sche Asa foetida sieht anders aus und riecht anders als die persische. Die beste Sorte kommt in Thränen oder in abgeplatteten Bruchstücken vor, an welchen oft Sandkörner hängen. Diese Bruchstücke sind sehr hart und trocken, haben äusserlich eine weissgelbliche Farbe, zerbrechen muschelig und sind dann milchweiss.

Es kommen oft Kisten vor, welche unter dem Namen Asa foetida Kanda haree eine Mischung von undurchsichtigem Gummi, mit opalfarbigen gelblichen Bruchstücken, welche feucht und mit Erde beschmutzt sind, enthalten. Die besten Thränen werden ausgesucht und der Rest kommt in gepressten Massen als 2. Asa foetida-Sorte vor.

Die Verfälschung dieser Sorte wird in Bombay vorgenommen und besteht darin, dieselbe mit Gummi arabicum zu vermischen und das ganze zu zerkleinern. Das ganze Gemisch wird dann in Originalhäute genäht. Je nach dem Verhältnisse des arabischen Gummi kommen abermals verschiedene Sorten vor.

Die Hingra-Sorte wird in Afghanistan und in Persien durch eine erdige, wenig weisse Masse verfälscht. Die in Persien verfälschte Sorte besteht aus sandigen, schmutzig weissen Massen, welche mit der Zeit sehr trocken werden. Die verfälschte Afghanistan'sche kommt dagegen in kleinen, abgerundeten Massen von brauner Farbe vor, welche sich leicht pulvern lassen. Nach Bellew soll die Verfälschung mit Gyps und Mehl bewerkstelligt sein.

Verf., welcher eine grosse Menge Kisten mit frischem Hingra untersuchte, hält, dass die persische und die Afghanistan'sche Sorte von verschiedenen Pflanzen kommen. Wahrscheinlich stammt die Persische von Scorasma foetidum und die Afghanistan'sche von Narthex de Falconer. (Répert. de Pharmacie. No. 18. Septembre 1875. p. 566.; aus American Journal of Pharmacy. 1875. p. 320.). Bl.

# C. Bücherschau.

Handbuch der pharmaceutischen Praxis. Für Aerzte, Apotheker, Droguisten und Medicinalbeamte bearbeitet von Dr. Hermann Hager. Mit vielen in den Text gedruckten Holzschnitten. Vollständig in 16—20 Lieferungen. Berlin 1875. Verlag von Julius Springer.

Das Handbuch der pharmaceutischen Praxis soll dem Pharmaceuten im Laboratorium, am Receptir- und Handverkaufstische, in den Räumen der Waarenvorräthe, kurz überall, ein Begleiter und Rathgeber sein; und nicht nur dem Pharmaceuten soll es dienen, sondern auch dem chemischen Sachverständigen und dem Medicinalbeamten.

Es soll nicht nur die jetzt officinellen Medicamente von allen Gesichtspunkten aus betrachten, sondern auch alle diejenigen, selbst seltnern und obsoleteren Stoffe, welche in den Apotheken vielfach gehalten und vom Publikum verlangt werden. Das Handbuch der pharmaceutischen Praxis will ebensowohl Roh-Droguen und daraus dargestellte Präparate als chemische Verbindungen, ihr Vorkommen resp. ihre Darstellung berücksichtigen, bei jedem die möglichen Verunreinigungen oder Verfälschungen, analytische Nachweisung, qualitativ und quantitativ, auch in gerichtlichen Fällen, Dosis, Wirkung und Aufbewahrung angeben, sowie die damit hergestellten Geheimmittel in vollständigen Analysen mit Werthangabe bringen. Dem entsprechend enthält das Werk z. B.

unter einem der ersten Artikel, Absinthium, folgende Abschnitte, a) Artemisia Absinthium, Volksnamen, kurze botanische und pharmacognostische Beschreibung, Pulverung, Aufbewahrung, Bestandtheile, Anwendung, Gabe, daraus herzustellende Präparate, als: Species, Vorschriften zu fünf verschiedenen Sorten, Bereitung des Extractes nebst Vorschrift zu einem damit herzustellenden Elixir, Aetherisches Oel, Schweizer Absinth, Oleum coctum nebst Recepten, ein mit Absinth bereitetes Arcanum und eine ziemlich genaue Beschreibung des Absintheins; b) und c) sind noch Herb. absinth. Pontici s. Romani und Alpini s. Genipp. alb. kurz erwähnt und beschrieben. Das Handbuch wird die übrigen Werke Hagers nicht überflüssig machen, es wird sich aber vorzüglich als Handbuch zum Nachschlagen, um jede mögliche Auskunft rasch zu erlangen, eignen, und wird deshalb auch ein sehr ausführliches Register versprochen. Ein etwas geringerer Umfang würde hierzu dem Werke nur mehr zum Vortheil gereichen, und hätte sich vielleicht auch erlangen lassen, wenn die Vorchriften, deren Zahl bei einzelnen Körpern ungemein zahlreich ist, so bei Aloë 94 ohne die Geheimmittel, bei Camphora 79 und 24 Geheimmittel, bei Aq. mineral. 43 Analysen der bekanntesten Quellen, ganz oder theilweise weggelassen worden wären, da sie sich doch grösstentheils im Manual. pharm, finden. Auch Sätze wie "das Ammoniak bläut geröthetes Lackmuspapier und verbindet sich mit Säuren zu Salzen," sowie das immer wiederholte und genau specificirte Nachweisen der Metalle mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium sind in einem Buche, in welchem quantitative Methoden oft nur angedeutet sind, wohl überflüssig. Auch die einzelnen Methoden hätten vielfach besser zusammengefasst werden können, so findet sich die Kernersche Prüfung des Chinins auf Verunreinigung oder Verfälschung mit andern Chinaalkaloïden, kleine Modificationen abgerechnet, ziemlich genau an drei Stellen, bei Chinin. pur., Chinin. hydrochlor. und Chinin. sulf. angegeben. Bei den neuen Formeln, welche neben den alten überall aufgeführt sind, hätten die jetzt als mehrwerthig angenommenen Elemente durch die allgemeine übliche Weise des Durchstreichens characterisirt werden sollen; auch ist die Schreibweise bei den neuen Formeln nicht consequent durchgeführt, so einmal H2SO4, das andere Mal SH2O4 für Schwefelsäure. Die als der neuen Theorie entsprechend für kohlensaures Ammon gegebene Formel (NH4)4H2O3(CO2)3 ist unrichtig, da man selbes als eine Verbindung von Ammoniumearbonat mit Kohlendioxyd = (NH4)4 €308 betrachtet. Dass Verfasser bei Trinkwasser gar kein Gewicht auf die Gebirgsformation, welcher eine Quelle entspringt, legt, ist offenbar ein Fehler, denn nur dadurch, dass man diese berücksichtigt, lässt sich erkennen, ob ein Wasser anormale Bestandtheile, und dies eine Hauptsache für Beurtheilung, enthält. Er macht es hier dem Untersuchenden offenbar zu leicht, wenn er sagt, dass ein Rückstand, welcher weniger als 50 Theile pro 100,000 Theile betrage, gar nicht weiter analysirt zu werden brauche. Chlor, das, wenn nicht die Quelle ein Salzlager berührt, nur aus Kloaken, Aborten und dergl. stammen kann, und das, wenn es nur zu wenigen Theilen pro Hunderttausend (nach Reichardt ist die Grenzzahl 0,2-0,8 pro Hunderttausend) vorkommt, ein Trinkwasser absolut verwerflich macht, erwähnt Verfasser kaum.

Sehr schöne Artikel finden sich z.B. unter Stärke, bei welcher Limonsinsche Kapseln, Kraftgries, Kindermehl, Mehl und Mehluntersuchungen, Brot und Brotuntersuchungen u. s. w. sehr gründlicht heilweise durch gute Abbildungen erläutert, abgehandelt werden. Bei Aquae minerales sind sehr interessante geschichtliche Notizen über die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer. Ein Vorzug des Werkes,

welcher es besonders dem Pharmaceuten werthvoll machen wird, sind die grosse Menge Prüfungsmethoden selbst für seltnere, nicht rein chemische pharmaceutische Artikel, welche es enthält und die bis jetzt kaum in einem Buche zusammengestellt sind.

Schliesslich sei noch einer Notiz der Verlagshandlung gedacht, welche darüber beruhigt, dass der Umfang des Werkes 16-20 Lieferungen übersteigen könne. Der grössere und reichhaltigere Theil der Arzneimittel sammele sich, nach der alphabetischen Ordnung der Gemeinmenen in den Buchstaben A-C an. Die letztvorliegende, achte Lieferung reicht bis Cinnamomum.

Jena.

Dr. E. Geissler.

Die Naturkräfte. Eine naturwissenschaftliche Volksbibliothek 1. Band. Die Lehre vom Schall. Gemeinfassliche Darstellung der Akustik von R. Radau. 2. Auflage. Mit 108 Holzschnitten. München. Druck und Verlag von Rudolph Oldenbourg. 1875.

Die naturwissenschaftliche Volksbibliothek hat sich schon durch ihre erste Auflage viele Freunde und eine grosse Verbreitung erworben. Namen wie Pisko, Radau, Lammel u. A., welche zu den Bearbeitern dieser Bibliothek zählen, lassen dies auch nicht anders erwarten. Der vorliegende Band, die Lehre vom Schall, zeichnet sich durch eine ansprechende, leicht verständliche Bearbeitung dieser so vielfach in's practische Leben eingreifenden physikalischen Erscheinung aus, die Würze des Humor's fehlt in Wort und Bild nicht, um das zuweilen unvermeidlich etwas trockne Thema dem grossen Publikum anziehend zu machen. Selbstverständlich fehlen auch die neuesten wichtigen Forschungen auf dem Gebiete der Akustik nicht und so dürfte dieses Werk jedem Gebildeten, besonders dem musikliebenden Publikum, welches Verständniss über die innere Welt der Töne sich aneignen will, sehr zu empfehlen sein.

Kurzes chemisches Handwörterbuch zum Gebrauch für Chemiker, Techniker, Aerzte, Pharmaceuten, Landwirthe, Lehrer und für Freunde der Naturwissenschaft überhaupt bearbeitet von Dr. Otto Dammer. 1.—14. Lieferung. Berlin, Verlag von Robert Oppenheim. 1872—76.

Ein Werk, welches bereits allseitig und selbst von den hervorragendsten Autoritäten der Chemie warm empfohlen worden, bedarf kaum noch weiterer Empfehlung. Doch wollen wir die Leser dieses Archivs noch besonders auf dasselbe, als ein vorzüglich practisches leicht zu handhabendes Nachschlagebuch der practischen und theoretischen Chemie aufmerksam machen. Es giebt bereits eine Anzahl grösserer und kostspieligerer Werke dieser Art, die aber eben dadurch nur der glücklicher situirten Minderheit anzuschaffen möglich, auch in der Praxis durch ihren Umfang schwieriger zu handhaben sind.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

5. Band, 6. Heft.

# A. Originalmittheilungen.

#### Ueber das Oel der Iriswurzel.

Von F. A. Flückiger.

Bei Gelegenheit einiger Bemerkungen über Pharmacopoea Germanica hatte ich\*) hervorgehoben, dass die dort angegebene Abstammung der Veilchenwurzel von Iris florentina L. unrichtig ist, indem gerade diese Art in der Umgebung von Florenz sehr wenig angebaut wird, auch wohl überhaupt in Italien nicht ursprünglich einheimisch war. Die am weitesten verbreitete, nämlich von Nordindien durch Vorderasien und die Mittelmeerländer bis Marocco wachsende Iris germanica L. liefert, nebst Iris pallida Lam., weitaus die meiste Veilchenwurzel. Diese drei Arten sind mit Sicherheit zu unterscheiden, doch war es mir unmöglich, ihre Wurzelstöcke auseinanderzuhalten, als ich frische Exemplare verglich, welche in dem für Veilchenwurzel classischen Platze, Pontasieve unweit Florenz, gezogen worden waren. Man mag also mit Recht einwenden, dass es practisch gesprochen gleichgültig ist, welche der drei Arten als Stammpflanzen genannt werden. Es liegt mir auch heute mehr daran, einen chemischen Punkt in Betreff dieser Wurzelstöcke klar zu legen.

Dieselben verdanken ihre Anwendung seit mehr als zwei Jahrtausenden hauptsächlich dem feinen Wohlgeruche, welcher merkwürdiger Weise der lebenden Wurzel durchaus nicht

<sup>\*)</sup> Archiv der Pharmacie 204 (1874) p. 107. Arch. d. Pharm. VIII. Bds. 6. Heft.

zukommt. Ihr ganz unbedeutender und nichts weniger als aromatischer Geruch entwickelt sich erst nach dem Trocknen zu dem beliebten Parfüm, ohne Zweifel in Folge von Vorgängen chemischer Natur, über welche uns noch jede Kenntniss abgeht. Wird die getrocknete Wurzel der Destillation mit Wasser unterworfen, so erscheint zuletzt auf dem Wasser ein krystallinisch erstarrender Riechstoff, welcher in der Parfümerie mit Recht sehr beliebt ist und von einigen grossen Destillationsgeschäften dargestellt wird. Als solche sind mir bekannt geworden die Herren Herrings & Co. in London und Schimmel & Co. in Leipzig. Bei der geringen Ausbeute und der auch wohl nicht sehr erheblichen Nachfrage ist vermuthlich die Herstellung dieses Luxusartikels, den die letztere Firma z. B. mit M. 2400 das Kilog. notirt, überhaupt nur auf wenige Fabriken beschränkt.

Nach gefälligen Mittheilungen, welche ich der Güte der genannten beiden Häuser verdanke, beträgt die Ausbeute bei vollständigster Ausnutzung der Iriswurzel nur ungefähr 1 per Mille. Das Product ist von hellbräunlicher Farbe, fester Salbenconsistenz und sehr lieblichem Veilchengeruche.

Heinr. August Vogel, damals in Paris, war wohl der erste Chemiker, welcher sich mit dem Irisöle oder Irisstearopten beschäftigte, doch sind seine dürftigen Andeutungen\*) ganz unerheblich.

Hierauf theilte Dumas 1835 der Pariser Academie Folgendes mit: \*\*) "La racine d'Iris de Florence soumise à la distillation avec de l'eau, donne un produit nacré, cristallin et lamelleux, insoluble dans l'eau, et susceptible d'être requeilli en filtrant l'eau distillée. Ce produit renferme:

Carbone 67.2)11,5 Formule C<sup>8</sup> H<sup>8</sup>O. hydrogène 21.3 oxigène

"La formule de ce corps est fort remarquable. On se rappelle en effet que dans l'essence de Roses il existe un pro-

<sup>\*)</sup> Gmelin, Organische Chemie VI. 338.

<sup>\*\*)</sup> Journal de Pharmacie 21 (1835) 192; auch Gmelin l. c.

duit cristallin dont la formule est la même que celle de l'hydrogène bicarboné. La matière de l'Iris de Florence pourrait donc être un oxide de la matière de l'essence de roses; mais la petite quantité que j'en ai eue à ma disposition ne m'a permis aucune expérience propre à vérifier cette conjecture."

Von der schon genannten Londoner Firma dargestelltes Irisöl habe ich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist mit Hülfe von Thierkohle in farblosen Krystallblättchen erhalten, deren Form trotz aller hierauf ganz besonders gerichteter Bemühung nicht zu ermitteln war; selbst die microscopischen Blättchen sind wenig ausgebildet. Bei dieser Reinigung des Oeles oder muthmasslichen Stearoptens fiel es auf, dass der Geruch sich in der Mutterlauge concentrirte und die Krystalle mehr und mehr geruchlos wurden; schliesslich in der That das Aroma völlig eingebüsst hatten. Die Lösung der letztern in Weingeist bot kein Rotationsvermögen dar und röthete mit Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier energisch. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhob sich der Schmelzpunkt der Substanz bis gegen 52°; weniger reine Präparate schmolzen schon bei um einige Grade niedrigerer Temperatur. Auf eine noch viel unreinere Substanz bezieht sich die Angabe von Martin und Marais,\*) dass der Iris-Campher bei 32° schmelze; man überzeugt sich leicht, dass allerdings der Wohlgeruch der Wurzel in den Schwefelkohlenstoff übergeht, aber dieses Lösungsmittel entzieht der Droge ausserdem noch ein sehr weiches Harz, Gerbstoff und wohl auch Fett und ist gänzlich ungeeignet, ohne weiteres ein reines Product zu liefern. Die Anwendung des Schwefelkohlenstoffes erscheint überhaupt in diesem Falle, wo es sich um so äusserst geringe Mengen ätherischen Oeles handelt, kaum practisch.

Die gereinigten Krystalle gaben mir bei der Elementaranalyse in Procenten:

<sup>\*)</sup> Journ. de Pharm. 11 (1870) 490.

	I.	II.	III.
C	74,54	73,29	74,05
$\mathbf{H}$	- 12,31	12,78	11,69

Diese Zahlen in Verbindung mit den obigen Wahrnehmungen lassen keinen Zweifel über die Natur des vermeintlichen Iris-Stearoptēns: es ist Myristinsäure C<sup>14</sup> H<sup>28</sup> O<sup>2</sup>. Diese verlangt:

Mittel meiner Analysen:

14 C	168	73,69	73,96
28H	<b>2</b> 8	12,28	12,26
20	32	14,03.	

Nachdem dieses festgestellt war, fiel es leicht, dem Rohproducte die Fettsäure zu entziehen; man darf nur dessen weingeistige Lösung mit wasserfreiem Natriumcarbonat oder Bicarbonat digeriren, um eine Seifenlösung zu erhalten, aus welcher durch Zusatz einer stärkeren Säure und Verdünnung mit Wasser die Myristinsäure gefällt wird und sich nach Erwärmung der Flüssigkeit auf 60° als Oelschicht erhebt, welche bei einigen Graden unter 50° krystallinisch erstarrt. Wiederholt man dieses Verfahren, so gelingt es leicht, sich dem Schmelzpunkte der reinen Myristinsäure, 54°, sehr zu nähern und ihn schliesslich zu erreichen. Die geringste Menge des hartnäckig anhaftenden ätherischen Oeles oder eine Spur Laurinsäure C¹² H²⁴ O² (bei etwa 44° schmelzend), welche ja leicht die Myristinsäure begleiten dürfte, muss erniedrigend auf den Schmelzpunkt wirken.

Die an dem aus London erhaltenen Irisöle angestellten Beobachtungen habe ich an Proben, welche Herr H. Fritzsche jun., in Firma Schimmel & Co. in Leipzig, mir in freundlichster Weise zur Verfügung stellte, so weit wiederholt, als erforderlich war, um mich von der Identität des Parfüms dieses Hauses mit dem der Herren Herrings & Co. zu überzeugen.

Das Präparat besteht nach diesen Erfahrungen aus der an sich völlig geruchlosen Myristinsäure, welche dessen bei weitem vorherrschenden Bestandtheil bildet, durchtränkt mit etwas ätherischem Oele. Digerirt man das Rohproduct mit Bleioxyd in geschlossener Flasche, so gelingt es, das Oel als bräunliche dickliche Flüssigkeit abzuscheiden, welche sich bei — 10°, wenigstens während der Woche, in welcher ich sie diesem Kältegrade aussetzen konnte, in flüssigem Zustande erhielt. Die äusserst geringe Menge des Oeles, die ich mir hergestellt habe, erlaubt keine weiteren Untersuchungen desselben; sein in dem Rohproducte oder besser in verdünnten Auflösungen desselben so äusserst lieblicher Geruch hat begreiflicherweise durch die damit vorgenommene Pflasterbildung nicht eben gewonnen.

Da das myristinsäurehaltige Oel nur durch vollständigst durchgeführte Destillation, die bei 50 Kilog. 2 Tage beansprucht, in der Quantität von 1 per Mille zu gewinnen ist, so ist die Menge des in der Wurzel vorkommenden Oeles selbst noch sehr viel geringer anzuschlagen und kann sich wohl kaum auf Zehntausendstel erheben. Es dürfte möglicherweise in die freilich noch ganz unerforschte Classe der sogenannten Fermentöle zu setzen sein, indem es in der lebenden Wurzel nicht vorzukommen scheint, sofern wenigstens ihr Geruch wie schon erwähnt, ein ganz anderer ist.

Es fragt sich, wie es zugeht, dass die an sich nur schwer und kaum ohne Zersetzung destillirbare Myristinsäure sich mit dem Oele verflüchtigt. Der Grund dieser Verdampfung ist in den Diffusionserscheinungen zu suchen, welche ja noch viel auffallendere derartige Thatsachen bieten. Auch das Rosenöl ist in ähnlicher Weise begleitet von einem geruchlosen, für sich schwer flüchtigen Stearopten. Das Vorkommen der Myristinsäure im Irisöl wird wohl auf ein Fett zurückzuführen sein, welches in der Wurzel vorhanden ist und durch die Wasserdämpfe zerlegt wird. Die Menge dieses Fettes muss eine sehr geringe sein, denn 300 g. Irispulver, die ich mit Schwefelkohlenstoff auszog, gaben mir wohlriechendes weiches Harz von bräunlicher Farbe, in welchem ich aber weder freie Myristinsäure, noch neutrales Fett nachzuweisen vermocht habe. Es ist allerdings nicht leicht, Fett oder Fettsäuren in Harz aufzufinden, selbst die bezüglichen Versuche, welche Barfoed\*) unlängst angestellt hat, haben den Weg zur Lösung dieser Aufgaben kaum schon vollständig geebnet. Ich habe mein Augenmerk namentlich auf die Frage gerichtet, ob freie Myristinsäure vielleicht in der Wurzel schon vorhanden sei. Zu diesem Zwecke digerirte ich den Schwefelkohlenstoffauszug mit kohlensaurem Natrium und Weingeist, um eine Lösung von harzsaurem und myristinsaurem Natrium zu erhalten, woraus ich die Säuren durch Essigsäure abschied. War Myristinsäure vorhanden. so musste dieselbe sich bei längerer Digestion der trüben sauren Flüssigkeit allmählich daraus als ölige Schicht erheben. Dieses jedoch trat selbst nach mehreren Tagen gar nicht ein; die braune Harzsäure sank langsam als pulverige Masse zu Boden und die Flüssigkeit klärte sich nach und nach, aber ohne eine Oelschicht erkennen zu lassen. Es war mir also nicht gelungen, freie Myristinsäure in der Wurzel selbst zu entdecken; ich lasse es dahingestellt, ob Versuche in grossem Maasstabe, mit Centnern statt Grammen ausgeführt, andere Ergebnisse liefern würden.

Vergleicht man die Analyse von Dumas mit meinen Ergebnissen, so fällt der grosse Unterschied auf und es ist nicht ersichtlich, wie der Widerspruch zu lösen wäre, um so weniger als Dumas in Betreff etwaiger Reinigung seiner Substanz schweigt. Ist es mehr als ein Zufall, dass die Resultate seiner Analyse sich auf Caprylsäure (Octylsäure) deuten liessen? Diese verlangt:

8 C	96	66,67
16 H	16	11,11
20	32	22.22

was sich den oben mitgetheilten (allerdings nach den früheren Atomgewichten berechneten) Zahlen von Dumas genügend anschliessen würde. Vorausgesetzt, dass derselbe eine chemisch reine Substanz analysirt hat, wäre das Auftreten von Caprylsäure an sich nicht mehr und nicht weniger befremdend als dasjenige der Myristinsäure.

<sup>\*)</sup> In Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie 1875. 20.

Ich habe schon die letztere auch als Begleiterin des Muscatnussöles nachgewiesen,\*) wo sie wie es scheint zur Annahme eines "Myristicins" geführt hatte. Vor mir aber hatte bereits Blas gezeigt, \*\*) dass das ätherische Oel der Lorbeeren geringe Mengen von Laurinsäure C12 H24 O2 mit sich reisst. Diese ist bekanntermaassen mit Wasserdämpfen leicht zu verflüchtigen, so dass es nicht so sehr auffallen kann, in den von mir untersuchten Fällen nun auch Myristinsäure, das nächstfolgende Glied der homologen Reihe dieser Säuren, auftreten zu sehen. \*\*\*) Kaum habe ich schliesslich nöthig, noch auf die vielen Beispiele hinzuweisen, wo das Wasser, welches mit ätherischen Oelen übergeht, durch geringe Mengen der in Wasser löslichen Fettsäuren saure Reaction erhält. Für Lavendelöl z. B. ist das Vorkommen von Essigester sehr wahrscheinlich und dass das Oel der Römischen Kamille wirklich Ester enthält, ist bewiesen. Aus der Zersetzung derartiger Verbindungen erklärt sich das Auftreten freier Säuren so gut wie in Betreff der höheren Glieder der Fettsäurereihe, z. B. Laurinsäure und Myristinsäure anzunehmen ist, dass sie von neutralen Glycerylestern, den gewöhnlichen Fetten, abstammen.

<sup>\*)</sup> Buchner's N. Repertor. für Pharm. 24 (1875) 213, aus Pharm. Journ. and Transact. 15. Aug. 1874. p. 136.

<sup>\*\*)</sup> Ann. der Chemie 134 (1865) 5.

<sup>\*\*\*)</sup> Bei diesem Anlasse will ich auch ausdrücklich bestätigen, dass das Lorbeeröl, wie Blas richtig hervorhob, kein Eugenol (Nelkensäure) enthält, welches Gladstone 1863 darin gefunden haben wollte. Die Vermuthung seines Vorkommens in Laurus lag nicht allzu weit ab, da ja Stenhouse im Ocle der Blätter des Zimmtbaumes Eugenol gefunden hat.

# Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle.

Von Privatdocent Dr. Ernst Schmidt.

## 1) Ueber Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alkaloïde

(im Auszuge).

In dem August-Heft 1875 dieser Zeitschrift findet sich eine Notiz über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Alkaloïde, welche einer vorläufigen Mittheilung, die ich auf der Naturforscherversammlung zu Breslau machte\*), entlehnt ist. Wenn ich in Nachstehendem auf jene Reaction zurückkomme, so geschieht es einestheils um die damaligen Angaben, welche hauptsächlich nur das Strychnin betrafen, zu erweitern, anderentheils aber auch sie an der Hand weiterer Untersuchungsdaten, namentlich durch das Verhalten von Brucin und einiger anderer Pflanzenbasen gegen Schwefelwasserstoff, neu zu interpretiren.

#### I. Strychnin.

Sättigt man eine alkoholische Strychninlösung mit Schwefelwasserstoff und überlässt die Flüssigkeit einiger Zeit der Ruhe, so scheiden sich allmählig orangerothe Nadeln von grosser Schönheit aus, deren Menge durch erneute Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff bedeutend vermehrt werden kann. Ein Abgiessen der Mutterlauge und Auswaschen mit Alkohol genügt sodann, um jene Krystalle in vollständiger Reinheit zu erhalten.

Die Analysen, welche mit dem möglichst schnell im Vacuum getrockneten Körper ausgeführt wurden, lieferten folgende Zahlen

	Gefunden										
	1.	2.	.3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.		
$\mathbf{C}$	57,90	58,20									
H	5,51	5,64	5,59								
N	_		_	6,75	6,98	_					
S		<del></del>			_	21,93	21,76	22,02	22,18		

<sup>\*)</sup> Tageblatt d. Naturf. V. zu Breslau. 1874, 79.

	echnet für 24 N <sup>2</sup> O <sup>2</sup> S <sup>3</sup>	$^{\circ}$ Berechnet für $^{\circ}$
$\mathbf{C}$	58,33	58,19
H	5,56	5,77
N	6,46	6,46
S	22,22	- 22,17

Vorstehende Daten würden somit sowohl mit einer Verbindung von der Formel:

$$-C^{21}H^{24}N^{2}O^{2}S^{3} = C^{21}H^{22}N^{2}O^{2}H^{2}S^{3}$$

übereinstimmen, dieselben also, analog dem von A. W. Hofmann\*) dargestellten Körper, als eine Vereinigung von je einem Molecül Strychnin und Wasserstoffhypersulfid characterisiren, als auch zu einem Körper von der Formel:

$$\begin{array}{c}
\mathbb{C}^{42} \mathbb{H}^{50} \mathbb{N}^{4} \mathbb{O}^{4} \mathbb{S}^{6} = \mathbb{C}^{21} \mathbb{H}^{22} \mathbb{N}^{2} \mathbb{O}^{2} \\
\mathbb{C}^{21} \mathbb{H}^{22} \mathbb{N}^{2} \mathbb{O}^{2}
\end{array}
\right\} \begin{array}{c}
\mathbb{H}^{2} \mathbb{S}^{2} \\
\mathbb{H}^{2} \mathbb{S}^{2}
\end{array}$$

einer Verbindung von zwei Molecülen Strychnin mit drei Molecülen Wasserstoffdisulfid führen.

Erstere Formel erschien zunächst als die wahrscheinlichere, da es gelang, aus der fraglichen Verbindung durch Mineralsäuren schwere ölige Tropfen von penetrantem Geruche abzuscheiden, welche in ihrem Aeusseren und Verhalten, die von Hofmann für das Wasserstoffhypersulfid angegebenen Eigenschaften besassen. — Auch bezüglich der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln gleicht der von mir erhaltene Körper dem von A. W. Hofmann dargestellten.

Diese übereinstimmenden Merkmale jener beiden Verbindungen liessen mich früher die Identität derselben vermuthen; ein weiterer Vergleich der beiden Körper hat mich jedoch zu einer entgegengesetzten Ansicht geführt.

Abgesehen von den Unterschieden in der Färbung und Krystallform, scheint mir der wesentlichste Unterschied in der grösseren oder geringeren Zersetzbarkeit zu liegen. Der von A. W. Hofmann dargestellte Körper lässt sich monatelang ohne alle Zersetzung aufbewahren, während die

<sup>\*)</sup> Berichte d. deutsch. Chem. Ges. I. 80.

von mir isolirte Verbindung schon nach Verlauf von 1 bis 2 Tagen Schwefelwasserstoff abspaltet und hierdurch langsam ihre Farbe verändert. Eine Differenz im Schmelzpunkte konnte nicht beobachtet werden, da beide Verbindungen schon vor dem Schmelzen (gegen 200 bis 205°) eine Zersetzung erleiden.

Das verschiedene Verhalten jener beiden Körper bei der Aufbewahrung, sowie namentlich die entsprechenden Brucinverbindungen, geben der Vermuthung Raum, dass dem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strychnin resultirenden Körper nicht die Formel:

$$\mathbb{C}^{21}\mathbb{H}^{22}\mathbb{N}^2\mathbb{O}^2\mathbb{H}^2\mathbb{S}^3$$
, sondern  $\mathbb{C}^{21}\mathbb{H}^{22}\mathbb{N}^2\mathbb{O}^2$   $\mathbb{H}^2\mathbb{S}^2$   $\mathbb{C}^{21}\mathbb{H}^{22}\mathbb{N}^2\mathbb{O}^2$   $\mathbb{H}^2\mathbb{S}^2$   $\mathbb{H}^2\mathbb{S}^2$ 

zu ertheilen ist, dass also jene durch Säuren aus demselben abgeschiedenen öligen Tropfen nicht H<sup>2</sup>S<sup>3</sup>, sondern H<sup>2</sup>S<sup>2</sup> sind.

Es lag nun zunächst nahe zu ermitteln, in welcher Weise das H<sup>2</sup>S<sup>2</sup> aus dem H<sup>2</sup>S gebildet wird. Unter den bei der Darstellung dieser Verbindung obwaltenden Bedingungen konnte es wohl nicht zweifelhaft sein, dass jenes Disulfid nur aus zwei Molecülen H<sup>2</sup>S unter Abspaltung von Wasserstoff nach der Gleichung:

$$2 H^2 S = H^2 S^2 + H^2$$

entstanden sein konnte und war daher nur zu constatiren, in welcher Weise jene Wasserstoffatome zur Verwendung kamen.

Die zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche ergaben zunächst, dass die Bildung des Strychninwasserstoffdisulfides von einer Wasserstoffentwicklung nicht begleitet ist, ebenso wenig konnte in den Mutterlaugen eine Hydroverbindung oder ein anderer durch nascirenden Wasserstoff aus dem Strychnin entstandener Abkömmling nachgewiesen werden. Gegen die Bildung einer solchen Verbindung sprachen schon von vornherein die Quantitäten, in denen sich das Strychninwasserstoffdisulfid aus den Lösungen abschied. (Je nach der Dauer der Operation 85 — 97 % der theoretischen Ausbeute). In den Mutterlaugen fanden ausser geringen

Mengen von unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Strychnin sich nur schmierige, penetrant nach Mercaptan riechende Producte, die sich jedoch bisher der Reinigung entzogen. —

Es zeigte sich dagegen, dass das Strychninwasserstoffdisulfid nur bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht, denn wurde letzteres vollständig abgehalten, so schied sich Nichts von jener Verbindung aus, die Bildung und Abscheidung trat dagegen in reichem Maasse ein, sobald die Flüssigkeit mit Luft geschüttelt und kurze Zeit sich selbst überlassen wurde.

Es scheint mir durch diesen Versuch der Beweis geliefert, dass die Bildung des Strychninwasserstoffdisulfid durch Schwefelwasserstoff nur unter Mitwirkung von Sauerstoff sich vollziehen kann. Folgende Gleichung dürfte den Process veranschaulichen:

$$\begin{array}{c}
2 C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} + 6 H^{2}S + 3 O = C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} \\
C^{21}H^{22}N^{2}O^{2}
\end{array}
\right\} \begin{array}{c}
H^{2}S^{2} \\
H^{2}S^{2} + 3 H^{2}O
\end{array}$$

Diese dargestellte Verbindung des Wasserstoffdisulfids mit Strychnin bildete schön ausgebildete orangerothe Nadeln, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Wie schon erwähnt erleiden dieselben beim Aufbewahren eine Zersetzung unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Schwefel und gleichzeitiger Bildung geringer Mengen schwefelsauren Strychnins.

Mineralsäuren zerlegen die Verbindung, indem Wasserstoffdisulfid in gelben öligen Tropfen sich abscheidet und das betreffende Salz des Strychnins gebildet wird. Die Identität des letzteren mit dem gewöhnlichen Strychnin wurde sowohl durch die Analyse der freien Base, als auch des salzsauren, schwefelsauren, chromsauren und Platindoppelsalzes, sowie weiter durch die characteristische Reaction mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat oder Bleisuperoxyd constatirt.

#### II. Brucin.

Während bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strychnin in alkoholischer Lösung nur eine Verbindung von der Zusammensetzung R<sup>2</sup>(H<sup>2</sup>S<sup>2</sup>)<sup>3</sup> entsteht, ist es mir gelungen,

bei dem Brucin zwei Derivate des Wasserstoffdisulfids zu isoliren. Leitet man in eine concentrirte Auflösung von Brucin in Alkohol (10,0:100,0) einen anhaltenden Strom von H2S, jedoch in der Weise, dass der Sauerstoff der Luft unbehinderten Zutritt hat, so färbt sich die Flüssigkeit fast momentan gelb und nach einiger Zeit scheiden sich am Boden und den Wänden des Gefässes (Becherglas) gelbe, nadelförmige Krystalle aus, welche bei längerem Stehen sich mit einer gelbrothen Schicht einer anderen Schwefelverbindung überziehen. Unterbricht man jedoch die Operation, sobald ein zur Analyse genügendes Quantum von Krystallen sich abgeschieden hat, wäscht dieselben mit absolutem Alkohol und schliesslich wasserfreiem Aether, um das Trocknen zu beschleunigen, so ist man im Besitz einer Verbindung, welche bei verschiedenen Darstellungen und Analysen stets übereinstimmende Zahlen lieferte.

Es ergaben sich hierbei folgende Daten:

					Gefun	erechnet für H <sup>26</sup> N <sup>2</sup> O4H <sup>2</sup> S <sup>2</sup>			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	$+ 2 H^{2}O$
$\mathbf{C}$	55,75	55,79	56,09	-			_		55,65
$\mathbf{H}$	6,12	6,43	6,33				_		6,45
N			_	6,08			·	-	5,64
S					13,55	13,33	13,43	13,30	13,00.

Nach vorstehenden Zahlen ist also die Verbindung als eine Vereinigung von je einem Molecül Brucin und Wasserstoffdisulfid zu betrachten. Der Krystallwassergehalt kann nicht direct mit Genauigkeit bestimmt werden, da die Verbindung bei dem Erhitzen eine theilweise Zersetzung erleidet.

Zur Reindarstellung dieser gelben Verbindung des Brucins mit Wasserstoffdisulfid ist es jedoch absolut erforderlich, die Operation in der angegebenen Weise mit möglichster Schnelligkeit auszuführen, da anderenfalls nur ein Gemenge dieses Körpers mit dem gleich näher zu beschreibenden resultirt.

Diese Monoverbindung des Wasserstoffdisulfids bildet gelbe prismatische Nadeln, die ähnlich dem Strychninderivat sich durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln characterisiren. Beim Aufbewahren erleiden die Krystalle eine theilweise Zersetzung unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und partieller Oxydation des freiwerdenden Schwefels. Mineralsäuren zerlegen die Verbindung, indem Wasserstoffdisulfid sich in öligen Tropfen abscheidet und das betreffende Brucinsalz gebildet wird.

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf zu bestimmen, er scheint bei  $175^{\,0}$  zu liegen.

Mit grösserer Leichtigkeit und in beliebigen Mengen lässt sich ein weiteres Derivat des Brucins isoliren, wenn man die Einwirkung des H²S auf die betreffende alkoholische Lösung in folgender Weise regulirt. In eine verdünnte Auflösung des Alkaloïds (1:100) wird so lange H²S eingeleitet, bis die Flüssigkeit eine intensive Gelbfärbung zeigt und dann in lose verstopften Gefässen der Ruhe überlassen. Nach Verlauf von 24 Stunden haben sich reichliche Mengen wohl ausgebildeter rubinrother Krystalle ausgeschieden, welche nur zu sammeln, mit Alkohol und schliesslich mit Aether zu waschen sind, um sie in vollständiger Reinheit zu erhalten. Bei einer Wiederholung des Einleitens von H²S erfolgt eine weitere Abscheidung derselben Verbindung, wenn auch in weniger schön ausgebildeten Krystallen.

Die Analyse, welche der leichten Zersetzbarkeit wegen unmittelbar nach dem Abfiltriren und beschleunigten Trocknen ausgeführt wurde, lieferte folgende Zahlen:

	chnet für			Geft	ınden.			
C23H	$(26)^{2}\Theta^{4} $ $(H^{2})$ $(H^{2})$	$\frac{S^2}{S^2}$ 1.	2	2.	3.	4.	<b>5.</b>	6.
C	52,47	51,8	31 51,	82 51	,72	51,49	52,28	-
Ĥ	<b>5,7</b> 0	5,6	53 5,	50 5	5,55		5,43	
N	5,32		<u> </u>		_			5,78
S	24,33				_ '			
		7.	8.	9.	. 10.	- 11.	12.	
	C				,	-		
	$\mathbf{H}$	· -			-			
	N							
	S	23,94	24,41	24,81	24,83	3 24,88	24,52.	

Obschon der Kohlenstoff der ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit und Oxydationsfähigkeit dieses Körpers wegen etwas zu niedrig gefunden ist, so führen doch diese Daten entschieden zu der angeführten Formel.

Die Bildung dieser Verbindung ist ebenso wie die des oben beschriebenen Monoderivats des Wasserstoffdisulfids mit Brucin an das Vorhandensein von Sauerstoff geknüpft; denn wird derselbe vollständig abgehalten, so findet weder eine Gelbfärbung, noch eine Abscheidung einer jener Verbindungen statt, mag die Einwirkung des H<sup>2</sup>S auch beliebig lange ausgedehnt werden. Oeffnet man dagegen das Gefäss und bringt so die Lösung mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Berührung, so macht sich fast momentan eine Gelbfärbung und nach einiger Zeit auch die Abscheidung der zweiten jener Verbindungen bemerkbar. Ich glaube daher, auch hier die Entstehung jener Körper auf nachstehende Gleichungen zurückführen zu dürfen:

1) 
$$\mathbb{C}^{23} \, \mathrm{H}^{26} \, \mathrm{N}^{2} \, \mathrm{O}^{4} + 2 \, \mathrm{H}^{2} \, \mathrm{S} + \mathrm{O} = \mathrm{H}^{2} \, \mathrm{O} + \mathrm{C}^{23} \, \mathrm{H}^{26} \, \mathrm{N}^{2} \, \mathrm{O}^{4} \, \mathrm{H}^{2} \, \mathrm{S}^{2};$$
2)  $\mathbb{C}^{23} \, \mathrm{H}^{26} \, \mathrm{N}^{2} \, \mathrm{O}^{4} + 4 \, \mathrm{H}^{2} \, \mathrm{S} + \mathrm{O}^{2} = 2 \, \mathrm{H}^{2} \, \mathrm{O} + \mathrm{C}^{23} \, \mathrm{H}^{26} \, \mathrm{N}^{2} \, \mathrm{O}^{4} \, \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{H}^{2} \, \mathrm{S}^{2} \\ \mathrm{H}^{2} \, \mathrm{S}^{2}. \end{array} \right.$ 

Die letztere dieser beiden Verbindungen scheidet, wie bereits erwähnt, sich in rubinrothen Krystallen, Zwillingsbildungen des triclinen Systems ab. In ihrem Verhalten zeigte dieselbe grosse Aehnlichkeit mit der im Vorstehenden beschriebenen gelben Brucinverbindung. Auch sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und erleidet in ähnlicher Weise eine partielle Zersetzung bei der Aufbewahrung, indem Schwefel- und Schwefelwasserstoff abgespalten wird.

Mineralsäuren scheiden auch hier H<sup>2</sup>S<sup>2</sup> ab und bilden die entsprechenden Brucinsalze. Die Identität der aus letzteren abgeschiedenen freien Base mit dem gewöhnlichen Brucin characterisirt sich sowohl durch die bekannte Salpetersäurereaction, als auch die mit Salpetersäure und Zinnchlorür. Auch die Analyse der freien Base, sowie die ihres Platindoppelsalzes wurden ausgeführt.

Der Schmelzpunkt scheint gegen 150 — 155° zu liegen. Die Darstellung dieser beiden Verbindungen und ihre Characterisirung als Mono- und Diderivate des Wasserstoffdisulfids scheint mir einestheils ein weiterer Fingerzeig zu sein, dass der entsprechenden, in Vorstehenden beschriebenen Strychninverbindung nicht die Formel

$$\mathbb{C}^{21}\, \mathbb{H}^{22}\, \mathbb{N}^2\, \mathbb{O}^2\, \mathbb{H}^2\, \mathbb{S}^3, \; ext{sondern} \; \mathbb{C}^{21}\, \mathbb{H}^{22}\, \mathbb{N}^2\, \mathbb{O}^2 \; \ \mathbb{H}^2\, \mathbb{S}^2 \ \mathbb{H}^2\, \mathbb{S}^2 \ \mathbb{H}^2\, \mathbb{S}^2 \ \mathbb{H}^2\, \mathbb{S}^2$$

zuzuertheilen ist; sie liefert aber auch andererseits den Beweis für die Existenz des Wasserstoffdisulfids (H<sup>2</sup> S<sup>2</sup>), welche von manchen Forschern bisher noch angezweifelt wurde.

— Nachdem so bei dem Strychnin und Brucin der Verlauf der Einwirkung von H<sup>2</sup>S studirt worden war, musste es von Interesse sein, auch die übrigen Alkaloïde, wenigstens in ihren wichtigsten Vertretern in den Bereich der Untersuchung zu ziehen. Ich habe daher H<sup>2</sup>S unter analogen Bedingungen auf alkoholische Lösungen von Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin, Morphin, Codeïn, Papaverin, Narcotin, Thebaïn, Atropin, Veratrin, Coniin, Nicotin, Caffeïn und Theobromin einwirken lassen und habe gefunden, dass sie sämmtlich, mit Ausnahme der beiden letzten schwachen Basen, hierbei verändert werden.

Bei allen zeigte sich nach einiger Zeit eine mehr oder minder intensive Gelbfärbung, häufig begleitet von einer Abscheidung von Schwefel neben schwefelhaltigen Verbindungen. Es ist mir jedoch vorläufig bei keinem der erwähnten Körper gelungen, characteristische Verbindungen von der Reinheit wie bei dem Strychnin und Brucin zu isoliren.

Jedoch glaube ich auch hier annehmen zu dürfen, dass die Einwirkung des H<sup>2</sup>S in einer ähnlichen Weise stattfindet, wie ich bei dem Strychnin und Brucin dargethan habe. Zunächst habe ich constatirt, dass nur eine Einwirkung bei Gegenwart von Sauerstoff stattfindet; denn wird derselbe vollständig fern gehalten, so macht sich keine Veränderung der Basen durch Färbung der Lösung oder Abscheidung von Schwefel oder schwefel-

haltigen Verbindungen bemerkbar. Ist dagegen Sauerstoff bei der Einwirkung von H<sup>2</sup>S vorhanden, so geht dieselbe anscheinend unter Bildung von Polysulfureten von Statten, ähnlich den Strychnin- und Brucinverbindungen, wenigstens liessen aus den Chinin-, Cinchonin- und Morphinderivaten sich ölige Tropfen von Wasserstoffhypersulfid auf Zusatz von Mineralsäuren abscheiden. Ob allerdings neben diesen Verbindungen nicht noch anderweitige Schwefelverbindungen, Sulfhydrate oder Polysulfurete, entstehen, konnte der geringen Stabilität jener Körper wegen, bisher nicht ermittelt werden. In den Verdampfungsrückständen der sämmtlichen in Vorstehendem namhaft gemachten Pflanzenbasen (Caffein und Theobromin ausgenommen) fand sich schwefelsaures Salz, entsprechend den Strychnin- und Brucinrückständen.

#### 2) Ueber das Aloïn der Barbados-Aloë.

In der Absicht, den Bitterstoff der Aloë, das Aloin, mit einigen anderen Bitterstoffen bezüglich seines Verhaltens gegen Agentien zu vergleichen, bezog ich durch Vermittlung von Herrn Trommsdorff in Erfurt circa 100 g. dieses Präparats aus einer englischen Fabrik. Da in England hauptsächlich die Barbados-Aloë sowohl als solche, als auch das daraus isolirte Aloin arzneiliche Verwendung finden, so lag wohl die Vermuthung nahe, dass das betreffende Präparat, zum Unterschiede von den Soccotrina-, Natal- und Zanzibar-Aloïn, welche man nach ihrer Abstammung und namentlich auf Grund der Abweichungen, welche die über diese Körper vorliegenden analytischen Daten zeigten, bis vor Kurzem glaubte unterscheiden zu müssen, als ein Barbados-Aloïn zu betrachten sei. —

Obschon dieses Aloïn nach der Umkrystallisation aus Alkohol in seinen physikalischen Eigenschaften mit den von Stenhouse\*) über das Aloïn der Barbados-Aloë gemachten Angaben übereinstimmten, zeigten jedoch die davon ausgeführten Analysen wesentliche Differenzen. Ich veranlasste daher

<sup>\*)</sup> Annal. d. Chemie 77, 208.

Herrn Liebelt diesen Bitterstoff aus einer Aloë, welche durch ihre äusseren Merkmale sich als eine echte Barbados-Aloë characterisirte, darzustellen und ihn in seinen Eigenschaften näher zu praecisiren (Inaugur. Dissert. Jena, August 1875.)

Von den verschiedenen Methoden, welche zur Darstellung des Aloïns empfohlen sind, erwies sich nach vergleichenden Versuchen die von Tilden\*) angegebene, wonach die Aloë mit Schwefelsäure haltigem Wasser extrahirt wird, als die geeignetste. Weniger günstige Resultate wurden mit Salzsäure haltigem Wasser, ebenso nach dem Verfahren von Thomas Smith \*\*) und Orlowsky, \*\*\*) welche Wasser ohne jeden Säurezusatz zur Extraction der Aloë verwenden, erzielt. Behufs Gewinnung eines grösseren Quantums reinen Aloïns wurde daher die mehr oder minder zerkleinerte Barbados-Aloë in der 9-10 fachen Menge mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers heiss gelöst, nach dem Erkalten die Flüssigkeit von dem zu Boden gesetzten Harz abfiltrirt, bis auf die doppelte Menge der angewandten Substanz eingedampft und an einen kühlen Ort zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Nach 2 tägigem Stehen hatte sich ein reichliches Quantum gelber, und wenig durch Harz etc. verunreinigter Krystalle ausgeschieden, welche durch Abgiessen der Mutterlauge, Absaugen und Waschen mit wenig verdünntem Alkohol, nach dem Pressen zwischen Fliesspapier leicht aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt werden können. Bei längerem Stehen liefert die Mutterlauge eine zweite und etwas eingedampft eine dritte Krystallisation von Aloïn. Nach wiederholter Umkrystallisation des Rohproducts aus Alkohol wurde das Aloïn in Gestalt von schön ausgebildeten, gelben, nadelförmigen Krystallen erhalten, welche in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, schwer dagegen in Aether löslich sind. Die Krystalle besitzen nicht den safranartigen Geruch

<sup>\*)</sup> Jahresb. d. Fortschr. d. Pharm. etc. 1871. 15.

<sup>\*\*)</sup> Annal. d. Chem. 77. 208.

<sup>\*\*\*)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. V. 309.

der Aloë, dagegen den intensiv bitteren Geschmack, welcher dieses Harz auszeichnet.

Der Schmelzpunkt ist ein verschiedener, je nachdem das Aloïn in wasserhaltigem oder wasserfreiem Zustand zur Verwendung kommt; während ersteres bei 70-80° erweicht, schmilzt letzteres erst gegen 146 — 148° (Stenhouse 150°.)

Das Aloïn enthält Krystallwasser, welches es bei längerem Stehen über Schwefelsäure oder beim Trocknen bei 1000 vollständig verliert. Die Wassermengen sind jedoch keine constanten, denn nicht nur bei den verschiedenen Darstellungen differirten sie ganz bedeutend, sondern sogar bei demselben Material schwankten sie, wie nachstehende Zahlen andeuten, je nach der Concentration und Temperatur der Lösung.

Der Verlust der lufttrocknen Substanz bei dem Erhitzen auf 1000 betrug für

- 1) 0.95 Aloin 0.056 = 5.89 % H<sup>2</sup>O.
- 2) 0.797 , 0.054 = 6.77 , ,
- 3) 1,09 , 0,076 = 7,01 , ,

Ein Product von einer anderen Darstellung herrührend, verlor unter analogen Bedingungen

4) 1,135 Aloin 0,1355 = 11.93 % H<sup>2</sup>O.

Bei einer weiteren Darstellung ergab die erste Krystallisation, vorher an der Luft getrocknet, dann auf 100° erhitzt, einen Verlust:

- 5) 1,435 Aloin von 0,166 = 11,56 % H<sup>2</sup>O.
- 6) 1,585 , , 0,188 = 11,89 , ,
- 7) 1,2415 ,, 0.146 = 11.79 , ,
- 8) 1,043 ,, , 0,121 = 11,60

Von den späteren Krystallisationen verloren:

- 9) 0.5665 Aloin 0.078 = 13.76 % H<sup>2</sup> O.
- 10) 1,0255 0,144 = 14,04
- 0,1905 = 14,2911) 1,333
- 12) 0,869 , 0,121 = 13,90 ,
- 13) 0.5924 , 0.083 = 14.01 ,

Auch über Schwefelsäure verliert das Aloïn sein Krystallwasser vollständig.

14) 0,803 Aloïn verlor bei längerem Stehen über Schwefelsäure 0,108 = 13,44  $^{0}$ / $_{0}$  H $^{2}$  O, ein Verlust; der bei nachherigem Trocknen bei 100 $^{0}$  sich nicht mehr vergrösserte.

Obschon zu diesen Wasserbestimmungen, mit Ausnahme der Analysen 1, 2, 3, welche mit einem englischen, jedoch ebenfalls aus Barbados-Aloë gewonnenen Aloïn ausgeführt waren, nur ein selbst dargestelltes Material und zwar aus derselben Aloësorte, nur bei verschiedenen Darstellungen gewonnen, verwendet wurde, so zeigen dieselben jedoch unter einander keine Uebereinstimmung. Es gewinnt daher den Anschein, als ob der Krystallwassergehalt des Aloïns ein schwankender sei, wechselnd nach den Bedingungen, vielleicht der Temperatur und Concentration der Lösung, unter denen es sich abscheidet.

Nach der Formel:

$$\mathbb{C}^{15}\,\mathrm{H}^{16}\,\mathrm{O}^{7}$$
 erfordert 1 Molecül  $\mathrm{H}^{2}\,\mathrm{O}=5,52\,^{0}/_{0}$  2 , , = 10,46 ,, 3 ,, = 14,91 ,,  $\mathbb{C}^{16}\,\mathrm{H}^{18}\,\mathrm{O}^{7}$  erfordert 1 Molecül  $\mathrm{H}^{2}\,\mathrm{O}=5,29\,^{0}/_{0}$  2 ,, , = 10,11 ,, 3 ,, = 14,44 ,,

Es scheint also das Aloïn mit 1, 2, 3 Molecülen Wasser krystallisiren zu können.

Dieses Schwanken des Krystallwassergehaltes stimmte mit den Angaben, welche Flückiger\*) über das Aloïn der Zanzibar-Aloë macht, überein, ein Bitterstoff, der nach den neuesten Angaben von Tilden\*\*) mit dem Aloïn der Barbados-Aloë isomer ist. Nach den Ermittlungen Flückigers verlor jenes Aloïn bei 3 tägigem Stehen über Schwefelsäure 11, 7—12, 4%, bei 100% getrocknet dagegen 14,5% H<sup>2</sup>O.

<sup>\*)</sup> Jahresb. d. Fortschr. d. Pharm. etc. 1871. 22.

<sup>\*\*)</sup> Pharm. Journ. 1875. 209.

Abweichend von jenen Daten, fand dagegen Stenhouse nur 2.69 % Wasser, nachdem er allerdings dasselbe zuvor über Schwefelsäure getrocknet hatte. -

Die Analysen, welche durch Herrn Liebelt von dem bei 100° getrockneten Aloïn ausgeführt wurden, lieferten folgende Zahlen:

```
1) 0,2235 g. ergaben 0,481 CO2 und 0,1155 H2 O.
                     0,4425 ,,
2) 0,207 ,,
                                   0,1065
                "
                     0,505 ,,
                                ,, 0,122
3) 0,237
                ,,
                   0,4586 "
                                ,, 0,1056
4) 0,2144 ,,
                99
                    0,452 ,
                                ,, 0,1075
 5) 0,211 ,,
               22
                                           ,,
                                ,, 0,0940
6) 0,183 ,,
                    0,3935 "
               22
                                           27
                   0,4538 "
                                ,, 0,1022
7) 0,2131 "
               "
                                           22
                  0,4890 ,,
                               ,, 0,107
8) 0,2273 ,,
               22
                                           22
9) 0,1983 "
                               ,, 0,1037
                   0,4265 ,,
               22
                                            22
10) 0,2366 "
                    0,5062 ,,
                                ,, 0,125
               '22
                                           ,,
```

" Daraus berechnen sich folgende Procente:

11) 0,2123 "

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
G.	58,68	58,30	58,41	58,33:	58,42	58,48	
H	5,73	5,71	5,71	5,47	5,57	<b>5,</b> 70	
0	35,59	35,99	35,88	36,20	36,01	35,82	
	VII.	VIII.	1X.	. X.	XI. M	ittel (Liebel	t)
	,						
. C.	58,17	58,66	58,66	58,33	58,71	58,46	
. C. H					58,71 5,69	58,46 5,61	
•	58,17	58,66	58,66	58,33			

0,457 ,,

0,1087

22

Aus diesen Daten lassen sich zunächst zwei empirische Formeln berechnen, nemlich

Die Formel C15 H16 Q7 verlangt:

C = 58,44H = 5.19

0 = 36.37

wogegen die Formel C15 H17 O7 erfordern würde:

C = 58,25H = 5.50

0 = 36,25.

Obschon bei den meisten der vorstehenden Analysen der Wasserstoff für erstere Formel etwas zu hoch gefunden wurde, so schien doch dieselbe als diejenige zu bezeichnen zu sein, welche den analytischen Resultaten am meisten entspricht. Als ein weiteres Argument für die Formel C<sup>15</sup> H<sup>16</sup> O<sup>7</sup> erschien der Umstand, dass von Sommaruga und Egger für das Aloïn der Soccotrina Aloë, jedenfalls nach analogem analytischem Material, welches leider in Ermanglung der Wiener Ang. nicht zur Einsicht verfügbar war, dieselbe Formel aufgestellt worden war.

Dem ohngeachtet dürfte dieselbe nicht als die richtige anzusprechen sein. Nachdem nemlich diese Notiz über das Aloïn der Barbados-Aloë in den Berichten der Deutsch. chem. Ges. zu Berlin einen Platz gefunden hatte, hatte Herr Tilden die Freundlichkeit mir mitzutheilen, dass er sich gleichzeitig, gelegentlich einer Arbeit über Aloïn verschiedenen Ursprunges auch mit dem Barbados-Aloïn beschäftigt und dass auf Grund eines Brom-, Chlor- und Acetylderivates er jenem Körper die Formel  $\mathbb{C}^{16}$  H<sup>18</sup>  $\mathbb{O}^7$  zuertheilt habe, welche  $59,62\,^0/_0$  C,  $5,59\,^0/_0$  H erfordert.

Veranlasst durch diese Mittheilung habe ich sodann das Aloin, welches in reichlichem Maasse mir zur Verfügung stand, einer nochmaligen Umkrystallisation und Analyse unterworfen und habe in der That gefunden, dass vorstehende Analysen von Herrn Liebelt sämmtlich etwas zu wenig Kohlenstoff geliefert haben.

Nach langem Trocknen im Vacuum ergaben sich folgende Daten:

1)	0,188	Substanz	ergaben	0,4085	$CO^2$	und	0,0912	$H^2Q$ .
----	-------	----------	---------	--------	--------	-----	--------	----------

2) 0,2048 , , , 0,4445 ,,	,, 0,1038	22
---------------------------	-----------	----

Daraus berechnen- sich an Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel (Schmidt)
C	59,31	59,45	58,96	59,19	<b>&gt;59,23</b>
$\mathbf{H}_{\perp}$	5,39	5,63	6,08	5,34	5,61
0	- 35.30	34.92	34.96	35.47	35.16.

<sup>4) 0,258 ,, 0,560 ,, 0,124 ,</sup> 

Die Formel C16 H18 O7 erfordert:

C 59,62

H. 5,59

0 34,79.

Nach diesen Ermittlungen stehe ich nicht an die Formel Tildens C<sup>16</sup> H<sup>18</sup> O<sup>7</sup> für das Aloïn der Barbados-Aloë zu acceptiren, obschon meine Resultate bezüglich der Brom- und Chlorderivate etwas von den Angaben jenes Forschers abweichen.

Es muss zunächst auffallen, dass die zahlreichen Analysen des Herrn Liebelt trotz der Uebereinstimmung unter einander und der Sorgfalt, welche bei ihrer Ausführung verwendet wurde, etwas zu niedrig in dem Kohlenstoffgehalt ausfielen. Ich glaube die Ursache dieser Differenz in der Art des Trocknens der betreffenden Substanzen vermuthen zu müssen. Ich habe die Beobachtung gemacht, dass sowohl käufliches, als auch selbst bereitetes Aloïn nach mehr als achtmaliger Umkrystallisation aus Alkohol bei dem Trocknen an der Luft oder durch vorsichtiges Erwärmen stets eine Veränderung erleidet, welche sich durch eine röthlich braune Färbung, namentlich der Oberfläche, jedenfalls durch Aufnahme von Sauerstoff, bemerkbar macht. Ein weiteres Moment, welches die analytischen Daten beeinflussen kann ist das, dass das Austrocknen des Aloïns, behufs Eliminirung des Krystallwassers längere Zeit fortgesetzt werden muss, da sonst leicht geringe Mengen davon zurückgehalten werden, gleichgültig ob diese Operation über Schwefelsäure oder bei 100° ausgeführt wird.

Vielleicht dürften es ähnliche Umstände sein, welche veranlassten, dass die Analysen, die durch die Herren Sommaruga und Egger von dem Soccotrina-Aloïn, wenn selbiges nach den Mittheilungen von Herrn Tilden identisch mit Zanzibar-Aloïn und isomer mit Barbados-Aloïn ist, ausgeführt wurden, ebenfalls nur zu der Formel C<sup>15</sup> H<sup>16</sup> O<sup>7</sup> führten.

Stenhouse ertheilte dem Aloïn die Formel C<sup>17</sup> H<sup>18</sup> O<sup>7</sup>, indem er für wasserhaltiges ermittelte:

	C17 H18 0	7 + H2 0		C17 H	18 07 (wass	erfrei)
$\mathbf{C}$	59,39	59,24.	$\cdot \to C$	60,51	60,67	60,72
$\mathbf{H}$	5,97	5,79	$\mathbf{H}_{+}$	5,66	5,65	5,42
O	34,64	34,97	0.	33,83	33,68	33,86.
(ï	iber Schy	wefelsäure)		(bei 1	00° getro	cknet)

Zahlen, welche somit mit der jetzt ermittelten Formel  $\mathbb{C}^{16}$  H<sup>18</sup> O<sup>7</sup> nicht übereinstimmen.

#### Verhalten gegen Brom.

Bringt man Aloïn in wässriger Lösung mit Bromwasser im Ueberschuss zusammen, so erhält man sofort, wie auch bereits Stenhouse angiebt, einen reichlichen, gelben Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren Auswaschen und Trocknen durch Umkrystallisation aus Alkohol leicht schön ausgebildete, gelbe Nadeln liefert. Dieses Bromid ist jedoch kein einheitlicher Körper, denn dasselbe scheint neben Tribromaloïn, welches ausser Bromwasserstoff jedenfalls das Hauptproduct der Einwirkung ist, noch geringe Mengen Brom ärmerer und Brom reicherer Substanzen zu enthalten, die der gleichen Löslichkeit wegen nur schwierig von jenen zu trennen sind.

Obschon bei mehreren Darstellungen, namentlich bei dem Eintragen der Aloïnlösung in überschüssiges Bromwasser, ein Material erhalten wurde, welches auch nach häufigem Umkrystallisiren seine Zusammensetzung nicht änderte, so stimmte dieselbe bald genau mit der Formel

 $C^{15}$   $^{H^{13}}_{Br^3}$   $\Theta^7$ , bald mit  $C^{16}$   $^{H^{15}}_{Br^3}$   $\Theta^7$  überein, ja zuweilen wurde, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht, unter genau denselben Bedingungen ein Product erhalten, welches  $^{1}/_{2}$ —1  $^{0}/_{0}$  Kohlenstoff mehr oder weniger u. dem entsprechend Brom weniger oder mehr enthielt, eine Zusammensetzung, die auch durch systematisches Umkrystallisiren kaum wesentlich verändert wurde.

Alle diese bromhaltigen Körper zeichnen sich durch eine grössere Beständigkeit aus, als das reine Aloïn. Sie krystallisiren aus Alkohol mit Leichtigkeit in schön ausgebildeten goldgelben Nadeln, welche in Wasser und Aether nahe zu unlöslich, leicht dagegen in Alkohol, namentlich beim Erwärmen löslich sind. —

Der Schmelzpunkt scheint bei  $190-191^{\circ}$  zu liegen. Das Bromaloïn besitzt ebenfalls Krystallwasser. Die an der Luft getrocknete Substanz verlor bei  $100^{\circ}$ :

- 1)  $0.921 = 0.1005 = 9.00 \% H^2 \Theta$ .
- 2) 0,149 = 0,106 = 9,22 ,,
- 3) 0,469 = 0,0425 = 9,06 ,
- 4) 1,6885 = 0,2015 = 11,93 ,,
- 5) 0,984 = 0,104 = 10,56 ,

Das zu diesen Wasserbestimmungen verwendete Material war bei 1 und 2 dasselbe, bei 3, 4, 5 dagegen von je einer anderen Darstellung.

Es scheint also auch hier ein gewisses Schwanken des Krystallwassergehalts stattzufinden, ähnlich dem reinen Aloïn. Nimmt man für das Tribromaloïn die Formel  $C^{16} \frac{H^{15}}{Br^3} O^7$  an, so würden jene Daten sich am meisten 3 Molecülen Krystallwasser = 8.81 % nähern. (4 Mol. = 11.41). Die bei  $100^\circ$  getrocknete Substanz ergab mit chromsaurem Blei verbrannt folgende Daten:

- 1) 0,2240 Substanz lieferten 0,274 CO<sup>2</sup> u. 0,064 H<sup>2</sup>O.
- 2) 0,2148 , , , , 0,2629 , , , 0,0533 ,
- 3) 0,1787 , , , , 0,2235 , , 0,0465 ,,
- 4) 0,231 , , , 0,061 , , 0,061 ,
- 5) 0,2048 , , , 0,248 , , 0,0564 ,,
- 6) 0,2171 ,, 0,2664 ,, 0,0527 ,,
- 7) 0,220 ,, ,, 0,273 -,, ,, 0,0535 ,,
- 8) 0,364 ,, ,, 0,450 ,, ,, 0,0991 ,,
- 9) 0,211 , , , , 0,0565 ,
- 10) 0,2085 , , , 0,065 , ,
- 11) 0,2596 , , , 0,0326 ,, , 0,0705 ,,

Die den vorstehenden Zahlen entsprechenden Brombestimmungen wurden nach der Methode von Carius ausgeführt.

- 1) 0,242 Substanz (100° getr.) ergab 0,2465 Ag Br.
- 2) 0,253 , , , , , , , , 0,258 ,,
- 3) 0,2635 . , , , , , , , , 0,2697 . ,

4)	0,3187	Substanz	(100° getr.)	ergab	0,3265	Ag Br
5)	0,2346	))		, ,,	0,240	"
6)	0,2760	22	7. Take 99 Take 1	, ,,	0,282	. ,,
7) 8)	0,282	"	<b>??</b> ·	22	0,286	,,
9)	0,2415	: 22	"	"	0,2385	"
10)	0,365	,,	, · · , ,	. 22	0,3736	. 22

Daraus berechnen sich in Procenten:

	I	II.	III.	IV.	v.	VI.	VII.
$\mathbf{C}$	33,36	33,38	33,49	33,17	33,13	33,47	33,84
H	3,17	2,76	2,89	2,93	3,06	2,69	2,70
$\mathbf{Br}$	43,31	43,38	43,60	43,63	43,70	43,47	43,22
		VIII.	IX		X.	XI.	
	C	33,71	35,1	5	34,27	34,24	
	H	3,02	2,9	7	3,11	3,01	
 	Rn	<u> </u>	41,4	4	43,08		

Von vorstehenden Analysen sind I und II, VII und VIII, IX, X und XI von je demselben, jedoch je besonders dargestelltem Material ausgeführt; die Analyse III von der ersten Krystallisation, welche nach dem Umkrystallisiren von I und II erhalten wurde; IV von der hierbei resultirenden zweiten Krystallisation; Analyse V und Material III, nochmals umkrystallisirt; Analyse VI und Material IV, nochmals umkrystallisirt.

Es erfordert die Formel:

Ist also C15 H18 O7 die Formel des Aloïns, so würde Rr3 O7 jedenfalls diejenige sein, welche dem sich davon ableitenden Bromderivat am meisten entsprechen würde, in Uebereinstimmung mit den Analysen VII, VIII, X, XI.

Jedenfalls geht aber aus vorstehenden Zahlen weiter hervor, dass neben jenem Körper sowohl noch bromreichere, als auch bromärmere Verbindungen entstehen, ob bei sämmtlichen Bereitungsweisen dieselben Bedingungen genau inne gehalten wurden, Körper, die durch Umkrystallisation schwer zu scheiden sein dürften.

Durch diesen Umstand finden auch die Zahlen, welche Stenhouse bei der Analyse des Tribromaloïns ermittelte, ebenso eine Erklärung, wie die Schwankungen in den Daten, welche Tilden für die isomeren Bromderivate des Barbados- und Zanzibar - Aloïns angiebt.

	Stenh	ouse für	$^{\mathrm{C}^{16}}$ $^{\mathrm{H}^{15}}_{\mathrm{Br}^3}$ $^{\mathrm{O}^7}$	Ti BarbadAl.	lden für Zanzil	oar - Al.
		dos-Ai.	erfordert			-
$\mathbf{C}$	35,43	35,53	34,34	34,66	34,57	34,05
$\mathbf{H}$	2,71	2,86	2,68	3,04	2,95	2,65
Br	42,16	41,78	42,93	41,96	42,09	43,06
0	19,70	19,83	20,05	20,34	20,39	20,24
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Verhalten gegen Chlor.

Ueber das Verhalten des Aloïns gegen Chlor liegen bereits Angaben sowohl von Stenhouse\*), als auch von Tilden vor. Während es ersterem Forscher nicht gelang, durch Einwirkung von Chlorgas auf eine wässrige Aloïnlösung eine krystallisirbare Verbindung zu erhalten, gelang es Tilden durch Abänderung der Versuchsbedingungen, ein in gelben Nadeln krystallisirendes Chlorderivat zu isoliren, welchem er früher die Formel C17 H15 Cl3 Q7\*\*) und nach der mir vorliegenden neuesten Mittheilung C16 H15 Cl3 Q7\*\*\*) zuertheilt.

Mir ist es ebenso wenig wie Stenhouse gelungen, durch directe Einwirkung von Chlor auf Aloïn einen einheitlichen Körper zu erhalten, gleichgültig ob dasselbe in Gasform oder gelöst als Chlorwasser zur Anwendung kam. Auch unter

<sup>\*)</sup> Annal. d. Chem. 77. 208.

<sup>\*\*)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1871. 700.

<sup>\*\*\*)</sup> Pharmac. Journ. 1875. 208.

Anwendung des von Tilden empfohlenen Verfahrens, nach welchem Salzsäure und chlorsaures Kali auf Aloïnlösung zur Einwirkung kommt, sind die erzielten Resultate keineswegs als glatte zu bezeichnen. Allerdings resultirte ein mit den Angaben dieses Forschers in seinen Eigenschaften übereinstimmendes chlorhaltiges Derivat, welches nach wiederholten Umkrystallisiren schön ausgebildete, gelbe Nadeln darstellte, jedoch schwanken die davon ausgeführten Analysen in noch beträchtlicherer Weise, als bei dem in Vorstehendem eingehender beschriebenen Bromderivat. Der Chlorgehalt wurde gefunden bei verschiedener Darstellung schwankend zwischen 23,02 und 26,83 %, nämlich 23,02, 24,47, 25,67, 25,55, 26,83 %, wogegen die Formel C<sup>16</sup> H<sup>15</sup> O<sup>7</sup> 25,03 % verlangt.

Es scheinen also auch hier neben jenen Trichlorid noch beträchtliche, durch Umkrystallisation kaum zu trennende, chlorärmere und chlorreichere Verbindungen zu entstehen.

#### Verhalten gegen Salpetersäure.

Auch hierüber liegen bereits Angaben sowohl von Stenhouse, als auch von Tilden vor, welche jedoch von einander abweichen. Während nach Stenhouse das Aloïn der Barbados-Aloë bei längerem Digeriren mit starker Salpetersäure nur Chrysaminsäure liefert, ohne dass sich die geringste Menge von Pikrinsäure bildet, entsteht nach Tilden ausser Chrysaminsäure noch Pikrinsäure und Oxalsäure.

Aus diesem Grunde habe ich die betreffenden Versuche wiederholt und übereinstimmend mit den Angaben von Tilden Chrysaminsäure, Pikrinsäure, Oxalsäure und Kohlensäure als die Zersetzungsproducte des Aloïns mit Salpetersäure aufgefunden. Die Quantität der letzteren Körper wird jedoch wesentlich beeinflusst von der Concentration der Salpetersäure, der Temperatur und vor allem durch die Dauer der Einwirkung.

#### Verhalten gegen Zinkstaub.

Auch über die Einwirkung von Zinkstaub auf Aloïn in der Hitze liegen bereits Angaben von Graebe und Liebermann\*) vor, welche den dabei resultirenden Kohlenwasserstoff als Anthracen characterisiren. Da jedoch die Angaben fehlen, mit welcher der bisher unterschiedenen vier Aloïnsorten diese Operation ausgeführt wurde, so habe ich dieselbe mit dem Barbados-Aloïn wiederholt und gefunden, dass der hieraus erhaltene Kohlenwasserstoff im Wesentlichen aus Methylanthracen besteht.

Der Schmelzpunkt ergab sich bei 201 — 202°. Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung lieferte neben in Ammoniak löslicher Anthracenmonocarbonsäure (Schmelzpunkt der nach der Sublimation erhaltenen weissen Nadeln 2810), noch geringe Mengen einer die bekannten Anthrachinonreaction gebenden Körpers, der nach der Sublimation gelbe, dem Anthrachinon in ihrem Aeusseren täuschend ähnliche Nadeln lieferte. Der Schmelzpunkt derselben war jedoch trotz ihres einheitlichen Aeusseren kein constanter (210 - 240°), und lag daher wohl die Vermuthung nahe, dass man es hier mit einem homogenen Gemenge von Anthrachinon und Methylanthrachinon zu thun habe. In der That liess bei der Umkrystallisation, so weit dieselbe mit den mir zu Gebote stehenden Mengen ausführbar war, sich dieses Gemenge in einen niedriger schmelzenden (circa 190°, Methylanthrachinon 161°) und einen höher schmelzenden Theil (circa 250°, Anthrachinon 273°) zerlegen.

Ob nun das so allem Anschein nach gebildete Anthrachinon als ein Zersetzungsproduct des Methylanthracens oder als ein directes Oxydationsproduct geringer Mengen von Anthracen, welche neben dem Methylanthracen bei der Behandlung des Aloïns mit Zinkstaub entstanden sind, anzusehen ist, liess sich vorläufig nicht entscheiden. Die Mengen des Methylanthracens, welche sich so aus dem Barbados-Aloïn

<sup>\*)</sup> Annal. d. Chem. Supl. VII. 266,

erhalten lassen, sind sehr minimale (200,0 Aloïn lieferten etwas über 1,0 reinen Kohlenwasserstoff), so dass ich kaum glaube, dass dieser Bitterstoff als ein directer Abkömmling des Methylanthracens zu betrachten ist.

Kalihydrat liefert eine in Wasser mit blutrother Farbe lösliche Schmelze, aus der durch Säuren reichliche Mengen einer organischen Säure ausgeschieden werden. Ich habe dieselbe jedoch bisher nicht weiter untersucht, ebensowenig wie die Oxydationsproducte des Aloïns, da sowohl Herr E. von Sommaruga, als auch Herr Tilden mir freundlichst mittheilten, dass sie mit einer vergleichenden Untersuchung der verschiedenen Aloïne beschäftigt seien.

# Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Rostock.

Analyse des Sülzer Mutterlaugensalzes.

Von Fr. Kock, stud. pharm, in Rostock.

Die Soole der Saline zu Sülz in Mecklenburg ist bereits vor vielen Jahren von H. v. Blücher\*) und von E. Meyer, \*\*) dann 1862 von A. Virck\*\*\*) analysirt worden.

Der Letztere hat seine Untersuchung auch auf die gewonnenen Kochsalzsorten, die Abfälle und Mutterlaugen ausgedehnt; dagegen lag bisher noch keine Analyse vor von dem festen Sülzer Mutterlaugensalz, welches jetzt vielfach als Badesalz Verwendung findet.

Die jetzt ausgeführte Untersuchung dieses Salzes, welches durch Herrn Apotheker Grimm in Rostock in den Handel gebracht wird, ergab die folgenden Bestandtheile:

<sup>\*)</sup> Chem. Unters. der Soolquellen bei Sülz. Berlin 1829.

<sup>\*\*)</sup> Kastner's Archiv. Bd. 19. S. 235.

<sup>\*\*\*)</sup> Chem. Unters, der Soolen u. s. w. aus der Saline zu Sülz. Rostock 1862 und Chem. Centralbl. 1862. S. 404.

Chlornatrium	16,322
Chlorkalium	0,664
Chlorcalcium	25,366
Chlormagnesium	19,296
Brommagnesium	0,646
Schwefels. Kalk	0,107
Jodnagnesium	( a
Organische Substanzen	Spuren
Wasser	36,434
Ungelöste Substanzen	1,165
	100,000.

#### In dem ungelösten Theil wurden gefunden:

Kalk	0,133
Magnesia	0,182
Thonerde	0,071
Eisenoxyd	0,169
Kieselsäure	0,301
Schwefelsäure	0,168
Kohlensäure	0,053
Organisches	Spuren
Wasser	0,088
	1,165.

#### Ammoniakgehalt des Salmiakgeistes.

Von O. Wachsmuth in Antwerpen.

Bei Gelegenheit einer Unregelmässigkeit im Gange einer Eis-Maschine, erschien es wünschenswerth, das Volumen zu kennen, welches das in dem Salmiakgeist enthaltene Ammoniakgas, als Flüssigkeit gedacht, im Verhältniss zu seinem Lösungsmittel Wasser einnehme. Aus den absoluten und specif. Gewichten liess sich dieses zwar feststellen, da jedoch die Tabellen über den Ammongehalt des Salmiakgeistes von verschiedener Concentration, in deutschen, so wie auch in französischen Werken nicht überein stimmen, so zog ich vor,

bei günstiger Temperatur selbst einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Zu diesem Zweck wurde eine Ammoniak-Flüssigkeit dargestellt von grösstmöglicher Concentration. Das Absorptionswasser wurde mittelst Eis auf etwa 0° erhalten, und die Einwirkung fortgesetzt, bis ungefähr alles Ammoniakgas unverschluckt durch die Flüssigkeit strich.

Das Volumen der Flüssigkeit war jetzt von 100 C.C. vorgelegten Wasser auf 203 C.C. gestiegen, das erhaltene Product zeigte bei der erwähnten Temperatur 0,866 spec. Gew. auf einer Mohr'schen Waage, und gab mit reiner Salzsäure übersättigt einen längere Zeit bei 120° getrockneten Verdampfungs - Rückstand von 149,7 % Salmiak. Der Gewichtsgehalt dieser Flüssigkeit an Ammoniakgas betrug also 47,55 %, oder ein g. Wasser hatte g. 0,906 = 1193 C.C. Ammoniak aufgenommen, Dieser Ammoniakgeist in einer fest verstopften Flasche bis auf 10 ° erwärmt, gab beim Oeffnen des Glasstöpsels unter Aufwallen einen Theil seines Ammoniaks ab, wodurch das spec. Gew. auf 0,870 ging. Durch freiwilliges Verdampfen in einer langen Flasche, während 4-5 Tagen bei 15-25° Wärme, verlor die Flüssigkeit 49 % seines Volums, es hatte sich jedoch etwa 1,35 % kohlensaures Ammoniak gebildet, das Salz als sesquicarbonat betrachtet, welches in der Flüssigkeit zurück blieb.

Aus der obigen starken Ammoniakflüssigkeit wurden nun durch allmähliges Verdünnen mit destillirtem Wasser die schwächeren Grade dargestellt, die zu den sehr sorgfältig ausgeführten Versuchen gebraucht wurden. Das Ammoniak wurde als Salmiak bestimmt, und hierzu die Ammoniakflüssigkeit, um jede Verflüchtigung zu vermeiden, aus der Pipette gleich in einen Ueberschuss von reiner Salzsäure gebracht. Die Salmiakversuche wurden ausgeführt mit den Flüssigkeiten von 0,870, 0,880, 0,890 u. s. w. bis 0,990 spec. Gewicht, die dazwischen liegenden Resultate später berechnet.

Tabelle

über den Gehalt der wässrigen Ammoniakflüssigkeit.

		. 5.5.2010.		
Spec. Gew. bei 12° C.	1 Kilo enth. Ammoniak in g.	1 Liter enth. Ammoniak in g.	1 Liter 1 Wasser in C. C.	verflüssigtem Ammoniak in C. C.
0,870	384,4	334,5	535,5	464,5
0,872	376,9	328,6	543,4	456,6
0,874	369,4	322,8	551,2	448,8
0,876	362,0	317,1	558,9	441,1
0,878	354,6	311,3	566,7	433,3
0,880	347,2	305,5	574,5	425,5
0,882	340,0	299,8	582,2	417,8
0,884	332,9	294,2	589,8	410,2
0,886	325,8	288,6	597,4	402,6
0,888	318,7	283,0	605,0	395,0
0,890	311,6	277,3	612,7	387,3
0,892	304,7	271,7	620,3	379,7
0,894	297,8	266,2	627,8	372,2
0,896	290,9	260,6	635,4	364,6
0,898	284,1	255,1	642,9	357,1
0,900	277,3	249,5	650,5	349,5
0,902	270,7	244,1	657,9	342,1
0,904	264,1	238,7	665,3	334,7
0,906	257,7	233,4	$672,\!6$	327,4
0,908	251,3	228,2	679,8	320,2
0,910	244,9	222,8	687,2	- 312,8
0,912	238,6	217,6	694,4	305,6
0,914	232,3	212,3	701,7	298,3
0,916	226,0	207,0	709,0	291,0
0,918	219,7	201,6	716,4	283,6
0,920	213,4	196,3	723,7	276,3
0,922	207,3	191,1	730,9	269,1
0,924	201,2	185,9	738,1	261,9
0,926	195,1	180,6	745,4	254,6
0,928	189,0	175,4	752,6	247,4
0,930	182,9	170,1	759,9	240,1
0,932	176,9	164,8	767,2	232,8
0,934	1,70,9	159,6	774,4	225,6
0,936	164,9	154,3	781,7	218,3

	1 77:141	1 Liter enth.	1 Litre b	esteht aus
Spec. Gew.	1 Kilo enth. Ammoniak	Ammoniak		verflüssigtem
bei 12º C.	in g.	in g.	Wasser	Ammoniak
	in g.	III 8	in C. C.	in C. C.
0,938	158,9	149,0	789,0	211,0
0,940	152,9	143,7-	<b>796,3</b>	203,7
0,942	147,1	138,5	803,5	196,5
0,944	141,3	133,3	810,7	189 3
0,946	135,6	128,2	817,8	182,2
0,948	129,9	123,1	824,9	175,1
0,950	124,2	118,0	832,0	168,0
0,952	118,7	113,0	839,0	161,0
0,954	113,2	108,0	846,0	154,0
0,956	107,8	103,0	853,0	147,0
0,958	102,4	98,1	859,9	140,1
0,960	97,0	93,1	866,9	133,1
0,962	91,6	88,1	873,9	. 126,1
0,964	86,2	83,0	881,0	119,0
0,966	80,8	78,0	. 888,0	112,0
0,968	75,5	73,0	895,0	105,0
0,970	70,2	68,0	902,0	98,0
0,972	65,2	63,3	908,7 -	91,3
0,974	60,2	58,6	915,4	84,6
0,976	55,2	53,8	922,2	77,8
0,978	50,2	49,1	928,9	71,1
0,980	45,3	44,3	935,7	64,3
0,982	40,4	39,6	942,4	57,6
0,984	35,5	34,9	949,1	50,9
0,986	30,6	30,1	955,9	44,1
0,988	25,8	25,5	962,5	37.5
0,990	21,0	20,7	969,3	30,7

Die beiden letzten Colonnen dieser Tabelle sind von Interesse in der Eisfabrikation.

In den Maschinen nach Carré'schem System wird bekanntlich aus einem möglichst starken Salmiakgeist durch Erwärmen das Ammongas ausgetrieben. Dieses Ammongas verdichtet sich, wenn es in genügender Menge vorhanden, bei 7—8 Atmosph. Druck in den kalt gehaltenen Schlangenröhren zu tropfbar flüssigem Ammoniak, welches bei — 38° Gasgestalt annehmend, seiner Umgebung, dem Eisbildner,

beim Ausströmen die Wärme entzieht, die als latente Wärme bei dem Ammoniakgas verbleibt. Dieses Gas wird nun im weiteren Verlauf von dem im Entwicklungskessel seines Ammoniaks beraubten, also schwachen Salmiakgeist wieder verschluckt, und diese regenerirte Flüssigkeit durch die Pumpe in den Kessel gedrückt, um denselben Process durchzumachen.

Man sieht leicht, dass der Kubik-Inhalt der Schlangenröhren zu der Quantität Salmiakgeist des Kessels und dem Concentrationsgrade in einem gewissen Verhältniss stehen muss. Wenn die Ammoniakflüssigkeit schwerer wird als 0,930, also weniger als 24 Volumprocente verflüssigtes Ammoniak enthält, dann wird durch die anzuwendende grössere Hitze das Ammoniakgas zu wässrig; ein Theil wird in dem condensirten Ammoniak der Schlangenröhren als wässrige Auflösung enthalten sein, und desshalb unwirksam.

Bei den Eismaschinen mit Dampf-Heizung hat man, wenn der Salmiakgeist 0,900 — 0,910 zeigt, Dampf von etwa  $3\frac{1}{2}$  Atmosph. Spannung oder  $140^{\circ}$  Wärme nöthig zu einer gleichmässigen Ammoniak-Entwicklung, und bei diesem Druck im Dampfkessel herrscht in dem Ammoniak-Kessel ein Druck von 11-12 Atmosphären. Ist eine höhere Dampfspannung nöthig als  $3\frac{1}{2}$  Atmosphären um auf 11-12 Atmosphären im Ammoniak-Kessel zu bleiben, so ist dies ein Zeichen, dass der Salmiakgeist schwächer geworden ist und desshalb ersetzt oder verstärkt werden muss.

An den Vaass & Littmann'schen Maschinen ist übrigens die Einrichtung getroffen, dass die Ammoniakflüssigkeit in der Maschine selbst und während des Ganges derselben durch Hineinleiten von Ammoniak verstärkt werden kann.

In welchem Verhältnisse steht die Pharmacie in ihren heutigen Leistungen zu den wissenschaftlichen Gesichtspunkten, von denen die Gesundheitspflege auszugehen hat, und die im Allgemeinen für die Ausübung der medicinischen Praxis maassgebend bleiben müssen?

Von C. Schneider, Apotheker in Sprottau.

Es wird auf Seiten des ärztlichen Standes vielleicht ein mitleidiges Lächeln erwecken, wenn ein Apotheker es wagt, ein Urtheil sich anmassen zu wollen über Gesichtspunkte, welche für die ärztliche Praxis maassgebend bleiben sollen, und dieser wird darin möglicherweise nichts Anderes erblicken wollen, als eine oratio pro domo. Gewiss aber kann dies nur für die Categorie von Aerzten gelten, welche den Nihilismus auf ihre Fahne geschrieben haben, und einer Schule ihre Bildung verdanken, welche einem gewissen Radicalismus auf Gebieten huldigt, die bei dem unabsehbar weiten Gesichtsfelde, welches ein Arzt durch sein Studium überblicken zu lernen gezwungen ist, nur in seltenen Fällen von der menschlichen Kraft in ihrer ganzen Ausdehnung erfasst zu werden pflegen.

Ganz allein deswegen ist ja dem Arzte auf Grund einer jahrhundertelangen Entwickelungsgeschichte eine helfende Hand zur Seite gestellt worden in dem Apotheker, um zu ergänzen, was bei dem ungeheuren Gebiete des Wissens und der Arbeit auf eigenem Felde ersterem nothwendig entgehen und unbekannt bleiben muss.

Wagt es daher ein solcher an Dinge heranzutreten, die scheinbar ausserhalb seines Gesichtskreises liegen, so geschieht es in dem Bewusstsein, nicht egoistischen Interessen zu dienen, welche man heut leider allen Kundgebungen des Apothekerstandes allzugern unterzulegen pflegt. Es verknüpft sich dieses Bewusstsein mit dem Bedauern, dass die Vertretung des Apothekerstandes bei den Behörden in den meisten deutschen Staaten nicht vorhanden, oder doch überaus mangelhaft durchgeführt ist,

Ganz allein in diesem Sinne wage ich es, meiner Ueberzeugung nach gemäss den Anschauungen strenger Wissenschaft, auf Punkte hinzudeuten, welche für den Augenblick wenigstens, aus dem allgemeinen Gesichtskreise immer mehr zurückzutreten scheinen.

Neuerdings ist durch die Entwickelung der Grundgedanken, welche für eine demnächstige gesetzliche Regelung des Apothekenwesens nach den Anschauungen der Majorität des Ausschusses des hohen Bundesrathes für Handel und Verkehr maassgebend bleiben sollen, wenigstens von Seiten der Reichsbehörden, so viel ersichtlich, dass man die deutsche Apotheke nicht ganz ebenso, wie jedes andere Gewerbe, oder wie jeden Kramladen, ansehen zu wollen beabsichtigt, also, wie es scheint, doch die Erhaltung eines wissenschaftlich gebildeten deutschen Apothekerstandes dem Wohle des Ganzen für erspriesslich erachten will.

Von diesen Anschauungen giebt auch die gesetzliche Regelung des Prüfungswesens der jungen Candidaten nach beendigter Elevenzeit und die Staatsprüfungsordnung für Apotheker ein glänzendes Zeugniss.

Also für die Ausbildung des Apothekers ist gewissenhaft und strenge gesorgt, auch die Vorschriften, nach welchen der Apotheker seine Berufspflichten zu erfüllen hat, sind derartig streng bis ins Kleinste geregelt, dass diesen vortrefflichen Bestimmungen gegenüber das leidende Publikum vielleicht in der ganzen Welt nicht besser gestellt ist.

Die Gesundheitspflege ist mit grosser Weisheit in dieser Richtung vorgegangen, und Niemand kann der Fürsorge der Behörden dankbarer dafür sein als der für eine glückliche Weiterentwickelung seines Faches besorgte Apothekerstand.

Es fragt sich nur:

"Hat die Gesundheitspflege nicht auch noch weitere Aufgaben, um den durch die Gesetzgebung fast aller deutscher Staaten garantirten guten und zuverlässigen Apothekerstand auch ferner zu conserviren und die Bahn eines gesunden Fortschrittes für ihn zu ehnen?"

Ich will, um diese Frage näher zu beleuchten, eine der Haupt-Pflichten, welche dem deutschen Apothekerstande zur Erhaltung des Gemeinwohles aufs Strengste auferlegt sind, ins Auge fassen:

"Der Apotheker hat zu jeder Zeit, gleichgiltig ob Tag ob Nacht, die durch gesetzliche Bestimmungen vorgeschriebenen Medicamente in untadelhaftem Zustande — genau den Vorschriften der Pharmacopöe entsprechend, — vorräthig zu halten." —

Man nimmt ziemlich allgemein an, heutigen Tages arbeite man in den pharmaceutischen Laboratorien nur noch wenig ausser den galenischen Präparaten, und beziehe alle Chemicalien billiger und besser aus grossen Fabrik-Anstalten.

Es ist für einzelne Chemikalien ganz unmöglich, sie in den Apotheken so billig herzustellen wie dies Fabriken thun können, die vermöge ihrer Einrichtungen alle Nebenproducte und Abfälle zu verwerthen vermögen, die bei der Bereitung im Kleinen nothwendig verloren gehen müssen, und für die meisten Präparate ist es aus demselben Grunde unausführbar, sie so rein, vor Allem aber, von so schönem Aussehen, darzustellen, wie bei ihrer Bereitung im grossen Maassstabe.

Wie sieht es denn aber momentan mit den Leistungen dieser chemischen Fabriken aus?

Ich bezog vor Kurzem Chinium ferro-citricum aus verschiedenen Quellen, konnte aber auf dem Handelswege kein Präparat erhalten, welches in Wasser löslich gewesen wäre, und war gezwungen, mir dieses Präparat selbst zu bereiten, um den gerechten Anforderungen der Pharmacopöe genügen zu können.

Kali chloricum depur., von welchem die Pharmacopöe fordert, es solle von Silbersalpeter nur wenig getrübt werden, gab einen starken Niederschlag mit diesem Reagens, und da kein reineres Präparat zu erlangen war, wurde ich gezwungen, das reichlich vorhandene Chlor durch Umkrystallisiren zu entfernen.

Bismuth. subnitricum ist durch den Handel nur mit einem Gehalt an Chlor und Arsen zu beziehen.

Stibium sulfuratum aurantiacum habe ich noch niemals anders als Arsen haltig, Chlor oder Schwefelsäure — oder Antimonigsäure haltig durch den Handel erhalten können, und bin gezwungen gewesen, diese Präparate stets selbst herzustellen, um diesen selbstverständlichen Anforderungen zu genügen.

Aehnlich ging es mir in den letzten Monaten mit Acidum hydrochloratum purum. Die aus der einen Quelle bezogene enthielt Eisenchlorid, freies Chlor, und Chlorarsen, ich sandte sie zurück; eine andere Sorte enthielt zwar kein Eisenchlorid und freies Chlor, dagegen grosse Mengen von Chlorarsen. Ich war gezwungen, sie selbst von Arsen zu befreien und nochmals zu destilliren, weil anderweit kein vorschriftsmässiges Präparat zu beschaffen.

Noch schlimmer erging es mir mit der Anschaffung roher Salzsäure, von welcher das Gesetzbuch vorschreibt, sie solle, wenn Arsen haltig, nicht in Gebrauch genommen werden. Ich habe mir viele Mühe gegeben, arsenfreie rohe Salzsäure zu bekommen; von allen Quellen, wohin ich mich wendete, erhielt ich die Nachricht, dass bei diesem werthlosen Nebenproducte es ganz unlohnend sei, dasselbe überhaupt zu sammeln, und am allerwenigsten eine Prüfung mit dem gewonnenen Fabrikate anzustellen, ob es Arsen haltig sei oder nicht? Bei ihrem Gebrauch für technische Zwecke frage Niemand nach einem Gehalte an Arsen.

Der Fabrikbetrieb nimmt hiernach nicht die leiseste Rücksicht auf die Anforderungen, welche aus wohlerwogenen Gründen an die Apotheken gestellt werden. Eine rohe Salzsäure, welche ich kürzlich bezog, und deren Gehalt an Arsen quantitativ zu bestimmen mir wichtig erschien, ergab 0,4321% arsenige Säure, das macht auf 100 Kilo: 792 g. Chlorarsen.

Ganz ebenso steht es mit der Beschaffung roher Schwefelsäure, an welche die Pharmacopöe denselben Anspruch macht. Die rohe arsenhaltige Schwefelsäure ist Schuld an

den Arsen-Gehalt der Salzsäure als Handelswaare. Wollten die Apotheken daher sich ihre reine Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure darstellen, so müssten sie Acidum sulfuricum purum, (die reine conc. Schwefelsäure) verwenden, welche einen dreieinhalbfach höheren Preis hat als die rohe Schwefelsäure.

Gleiche Erfahrungen musste ich mit der Beschaffung von doppeltkohlensaurem Natron machen. Ich erbat Proben von den renommirtesten Firmen, erhielt stets solche von vorzüglich schönem Aussehen, keines der unzähligen Muster aber hielt die Quecksilberchlorid-Probe der Pharm. germ. aus: es waren alle Fabrikate mehr oder minder Sesquicarbonate. — Selbstdarstellung ist weder bei roher Schwefelsäure und Salzsäure, ebenso wenig bei doppeltkohlensaurem Natron für die Apotheken möglich.

Was soll nun aber der Apotheker in solcher Lage thun? Sehr häufig drängt bei Anschaffungen der Defecte die Zeit: es ist bis zum gänzlichen Verbrauch des alten Restes nach wiederholter Aufführung neuer Bezugsquellen meistens kein vorschriftsmässiges Präparat zu beschaffen, und ausserdem ist das blosse Hin- und Herschreiben und Probesenden mit Ausgaben und Zeitverlust verknüpft.

Wer entschädigt den Apotheker hierfür oder für die Kosten der Selbstdarstellung oder Reinigung des Präparats?

In Folge der Annahme, dass alle pharmaceutischen Präparate besser und billiger im Handel zu beziehen sind, als sie von den Apotheken dargestellt werden können, normirt die Taxe dafür den Preis der Drogen-Handlungen.

Andererseits aber ist es fast ganz unmöglich, den Ansprüchen der Pharmacopöe in Bezug auf blosse Handels-Artikel, wie die rohe Salzsäure, Schwefelsäure und doppelt-kohlensaures Natron unzweifelhaft sind, zu jeder Zeit zu genügen, weil der Handel diese Stoffe in der geforderten Beschaffenheit nicht liefert.

Hinsichtlich des doppeltkohlensauren Natrons schrieb mir ein Handelshaus, von welchem ich dieses Präparat 13 Jahre hindurch in untadelhafter Beschaffenheit und zu sehr billigem Preise bezog, die Fabrik, von welcher dasselbe stamme, habe die Fabrikation dieses Artikels leider aufgeben müssen, weil England zur Hälfte des Preises ein Fabrikat von wunderschönem Aussehen auf den Markt geworfen habe. Dieses Salz ist nicht Bi — sondern Sesquicarbonat. Es wird dasselbe in allen Drogerien und Kramläden gekauft und an das Publikum verkauft, da das gewissenhaft dargestellte zu keinem die Kosten deckenden Preise abgesetzt werden kann.

Diese wenigen Beispiele, welche ich aus der in jüngster Zeit gewonnenen Erfahrungen herausgreife, werden zur Genüge darthun, wie es im Allgemeinen mit der Leistungsfähigkeit der chemischen Fabriken steht und wie schwer es hält, selbst aus den besten Quellen wirklich untadelhaft vorschriftsmässige Präparate zu erhalten.

Sollen die Apotheken ihren Werth für eine rationelle Heilkunde behalten, und sie besitzen einen solchen nur dann, wenn sie in den Stand gesetzt bleiben, wie bisher die Medicamente in möglichst vorzüglicher und chemisch-reinster Beschaffenheit zu liefern, so wird neben der strengsten Hand-Habung der Apotheken-Visitationen, bei Ausführung derselben vornehmlich auf solche wunde Stellen das Augenmerk gerichtet werden müssen, wie die zeitweise wiederkehrende Unmöglichkeit, Stoffe in der vorgeschriebenen Qualität vorräthig halten zu können, deren sich der Handel bemächtigt hat, ohne auf den winzigen Consum der Apotheken die allerleiseste Rücksicht zu nehmen.

Hierin eine Aenderung zu schaffen, liegt ausserhalb der Macht des Apothekers, so lange jeder Krämer berechtigt ist, unter demselben Namen Arzneiwaaren an das Publicum abzugeben, welche aber hinsichtlich ihrer Beschaffenheit diesen Namen gar nicht führen dürften.

Ist denn z.B. das in jedem Kramladen feilgebotene doppeltkohlensaure Natron wirklich Bicarbonat?

Mit Nichten — es verdient höchstens den Namen eines äusserst mangelhaft bereiteten Sesquicarbonats, da selbst das beste und theuerste im Handel dargebotene Präparat wegen seines Gehaltes an Sesquicarbonat für die Apotheken gesetzlich bereits unverwendbar ist.

In diesem Punkte zeigt sich recht deutlich, wie schwer man nicht die pecuniären Interessen der Apotheker, sondern in erster Linie die Interessen einer wissenschaftlichen Heilkunde, und die des leidenden Publicums, welches das gegründete Recht hat, laut Gesetzbuch aus den Apotheken das zu fordern, was dasselbe vorschreibt, geschmälert hat, indem man den Handel mit Arzneistoffen dem freien Detail-Verkehr der Krämer übergab, aus welchem das Publikum mit Vorliebe der grösseren Billigkeit halber seine Arzneibedürfnisse befriedigt; damit aber zu gleicher Zeit den Apotheken jedes Mittel zur Erreichung einer vorschriftsmässigen Handelswaare entzog. Solche Concurrenz hat den einzigen Erfolg, zwar den Preis, damit aber auch zugleich die Qualität der Waare auf die Dauer zu verringern.

Legt man, wie dies ja neuerdings wieder scheint, überhaupt noch irgend welchen Werth auf das Institut der deutschen Apotheke, und will man dasselbe nicht ganz geflissentlich auf die gleiche Stufe mit jedem Kramladen hinabdrängen - und hat die Gesundheitspflege für das deutsche Reich in ihrer hohen Aufgabe die Macht, das Princip der Handelsfreiheit, welches die Gegenwart auf allen Gebieten beherrscht, aber allein auf das Gebiet des Handels, und nicht in die Gesundheitspflege hinein gehört, in ihren schädlichen Einflüssen einzuschränken, so habe ich die feste unerschütterliche Ueberzeugung, man werde sich der Erkenntniss nicht verschliessen können, dass die deutschen Apotheken --nicht ihres kleinlichen und jämmerlichen Vortheils wegen - sondern aus dem Drange, die jedes rechtschaffenen Mannes Brust bewegt, aus den ihnen anvertrauten wichtigen Sanitäts-Anstalten das machen zu wollen. was dieselben nach den Grundsätzen der Arzneiwissenschaft sein sollen: nemlich, sie hinaufheben zu helfen auf die höchste Stufe der Leistungsfähigkeit -

Es wird desshalb verständlich werden, aus welchem Grunde sich die Natur jedes rechtschaffenen Apothekers gegen die Richtung sträubt, der Handelsfreiheit auf seinen Beruf eine noch grössere Ausdehnung gestatten zu wollen, welche die deutsche Pharmacie in Bahnen drängt, die weder dem Apothekerstande zur Befriedigung dieses seines berechtigten Strebens verhelfen, und keinesfalls zur Ehre, auch der leidenden Menschheit nicht zum Segen gereichen können.

Ist es mir nun gestattet, Etwas über die Grundzüge zu sagen, von welchen die leitende Stelle der Gesundheitspflege auszugehen haben würde in Bezug auf Benutzung von Heil-Anstalten, als welche die Apotheken naturgemäss angesehen werden müssen, so sind dieselben, meiner unmaassgeblichen Ansicht nach, so überaus einfach, dass ich fast ein Gefühl der Scheu habe, meine Gedanken dem Scepticismus der Gegenwart gegenüber auszusprechen:

Die rationellste Heilmethode ist die, welche sich der Natur am meisten anschmiegt. Vollkommenheit wird trotz der grössten Fortschritte niemals erreicht, und Krankheit und Tod vielleicht verringert und verzögert, aber schwerlich jemals abgewendet werden.

Daher ist als oberster Grundsatz festzuhalten,

- 1) "Nichts zu gering zu achten, was die Natur in ihren Schätzen als Heilmittel darbietet,
- 2) dafür Sorge zu tragen, dass dem leidenden Publicum dasjenige, was von den Aerzten für gut und nothwendig erachtet, und durch das Gesetzbuch, die Pharmacopöe, seiner Art und Beschaffenheit nach sorgfältig festzustellen ist, in dem reinsten und vorzüglichsten Zustande dargeboten werden könne.

Es wird desshalb nothwendig sein, die Heilanstalten, welche in der Sammlung und Zubereitung von zuverlässigen Heilmitteln ihre einzige Aufgabe haben, und das können nach den von den Medicinalpersonen dieser Gattung geforderten Vorkenntnissen nur die Apotheken sein, dauernd in den Stand gesetzt bleiben, das zu leisten, was ihre alleinige Aufgabe ist:

"Zu jeder Zeit und Stunde die zu Heilzwecken erforderlichen Substanzen und Zubereitungen in dem vorzüglichsten Zustande dem Arzte und Patienten darbieten zu können."

Wird dieser Grundsatz durch die Seitens der Verordnung vom 4. Januar 1875 erfolgten Ueberantwortung des Detailverkaufs eines grossen Theiles der für Heilzwecke dienenden Stoffe an Krämer festgehalten? und war dieselbe nicht ausschliesslich nur ein Zugeständniss an eine Klasse von Leuten, die es vorgezogen haben, für sich Rechte des Apothekerstandes ohne dessen Pflichten in einem ihren Interessen günstigen Momente der Zeitströmung zu erhaschen?

Bei der notorischen Urtheilslosigkeit des Publicums in diesen Dingen und dem Mangel jeglicher Controle über diese zu "Handelswaaren" gewordenen Arzneistoffe geht die Beschädigung der Arzneibedürftigen mit der der berechtigten, hierzu seit Jahrhunderten 'autorisirten Klasse von Staatsbürgern Hand in Hand.

Suum cuique ist eines der leitenden Principien des grössten und wichtigsten deutschen Staates unter dem hoheits-, weisheits- und segensvollen Scepter eines erlauchten Herschergeschlechtes, darum gebe man denen, deren Amt es ist, Sorge zu tragen für Erreichung der höchsten Erfolge im Dienste der leidenden Menschheit, die Möglichkeit, so Vollkommenes leisten zu können, als dies jeder ehrliebende Mann gewissenhafter Weise sich selbst zur Pflicht machen muss, nämlich: Das Höchste und Beste für die Leistungen seines Standes zu erstreben, was nur immer seine Kräfte zu erreichen erlauben. Das Princip der freien Concurrenz auf arzneilichem Gehiet aber verschliesst die Wege hierzu.

Denn vielfach ist auch in der Wirkung, welche die Hintenansetzung dieses Grundsatzes in Folge der hereinbrechenden Handelsfreiheitsströmung auf das Gebiet der Arzneiwissenschaft zeitigte, zugleich der Grund für eine aus Mangel an Vertrauen auf den Bestand des Apothekerstandes und freudigen Schaffens in dessen Reihen selbst die Ursache zu finden, welche den Nihilistischen Anschauungen in medicinischen Kreisen mächtig Vorschub leistete.

Wir Apotheker aber sind durch den gegenwärtigen Zustand der Dinge in der That verhindert, das zu leisten, was wir zu leisten gesetzlich verpflichtet sind, es sei denn, man sähe sich bei der klaren Erkenntniss dieser Verhältnisse Seitens der Reichsbehörde veranlasst, Bestimmungen vorzuschreiben, welche die Industrie nöthigen, eine arzneilichbrauchbare Handelswaare zu produciren. Ueber die practische Durchführung derartiger Bestimmungen fehlen mir freilich alle Begriffe.

Dennoch glaube ich durch Vorstehendes nachgewiesen zu haben, dass auf dem Gebiete einer rationellen Arzneiwissenschaft sich grosse Uebelstände zu entwickeln begonnen haben, welche durch die langjährigen Schwankungen ihre Erklärung finden, in denen die deutsche Pharmacie fast wie ein leckes Schiff ihr wissenschaftliches Steuer zu verlieren in Gefahr schwebte, indem sie hinsichtlich der Basis ihrer Weiterentwickelung gänzlich im Ungewissen blieb, und in ihren Reihen bereits ernstliche Zweifel in Betreff ihres ferneren Bestehens in einer für ihre naturgemässen Zwecke nothwendigen gesetzlichen Ordnung chronisch zu werden begannen.

Fragt man nun nach den Mitteln zur Beseitigung solcher Uebelstände, so ist es meiner Ansicht nach zunächst erforderlich, das als schädlich Erkannte nicht ferner gesetzlich zu sanctioniren, und nicht den Einwand gelten zu lassen, alle bis zum 4. Januar 1875 bestandenen derartigen Gesetze haben keinen Erfolg gehabt. — Der Grund, wesshalb ihr sichtbarer Erfolg ein nur geringer war, ist der, dass es zum Theil den Sanitätsbeamten an der nöthigen Executive gefehlt, ausserdem deren Befugniss und Stellung eine derartige war und ist, dass es fast an Unmöglichkeit grenzt, erfolgreich auf dieser Seite ihres sanitätspolizeilichen Wirkens vorgehen zu können. Der moralische Erfolg eines Gesetzes aber darf nicht unterschätzt werden, welchen derselbe immer gehabt hat und heutigen Tages in erhöhtem Maassstabe haben würde,

indem er wenigstens den Einsichtigen als Leuchte auf ihrem Wege dienen könnte, welcher inne gehalten werden muss, sollen nicht auf dem Gebiete der Arzeneiwissenschaft Rückschritte dauernd zu verzeichnen sein.

Nothwendig erscheint es daher, als erster Schritt vorwärts die Aufmerksamkeit der Apotheken-Revisoren auf vorgenannte schreiende Missstände zu lenken, um nach Constatirung derselben als einem allgemein verbreiteten Hemmschuh der Leistungsfähigkeit der Apotheken-Institute, die Wege zu dessen Abstellung von geeigneter hoher Stelle aus bahnen zu können.

## "Nachschrift."

"Durch Dragendorff's Jahresberichte der Pharmacie aufmerksam gemacht, welcher die Klagen über den Mangel an arsenfreier Schwefelsäure schon länger zu kennen scheint, habe ich durch Vermittelung der Firma J. D. Riedel-Berlin aus Freiberg in Sachsen sogenannte "technische" Säure bezogen, welche den Anforderungen der Pharmacopoea german. an rohe Schwefelsäure vollkommen entspricht. — Ihr Preis ist nur um ein Geringes höher als der der gewöhnlichen Schwefelsäure."

#### Ueber einige sogenannte Klostermittel.

Von G. C. Wittstein.

Gewisse Quacksalber sind auf eine neue Art von Reclame verfallen; sie nennen ihre Erzeugnisse: Klostermittel, offenbar in der Absicht, denselben beim Publicum grösseres Vertrauen zu verschaffen, denn, wie könnte man von Mönchen oder Nonnen etwas Anderes erwarten, als gründliche Kenntnisse in der Medicin, und als weitere rühmliche Eigenschaften: Barmherzigkeit, Gewissenhaftigkeit und Uneigennützigkeit!

Zu jener Sippschaft, welche die Klöster zur Unterstützung ihres Ausbeutungssystems missbrauchen, gehört auch ein gewisser C. Pingel in Göttingen, der, wie er behauptet, ein General-Depôt der von den Franziscaner-Brüdern in St. Mount unter der Aegide des P. Dr. Rhode bereiteten Mittel hält, und sich als General-Correspondent dieser Fabrikanten unterzeichnet. Was ich zunächst von diesem Gebahren halte, ist, dass St. Mount sammt Kloster und dessen Bewohnern am sichersten im Monde anzutreffen sein werden. Auf geschehene Anfrage hat P. allerdings geantwortet, St. Mount läge in England, aber alle Geschäfte würden lediglich durch ihn vermittelt. Gewiss ein untrügliches Zeichen für die Lüge!

Um auch seine Uneigennützigkeit zu documentiren, giebt P. die — vom Kloster natürlich umsonst erhaltenen und nur durch ihn ächt zu beziehenden — Mittel ebenfalls umsonst, berechnet nur für Behandlung ein Honorar und die Verpackung zum Selbstkostenpreise. Damit die Abnehmer aber auch erfahren, welch' grosses pecuniäres Geschenk ihnen dadurch zu Theil wird, setzt P. den "Werth" derselben einzeln an. Es sind folgende 6 Mittel, unter denen sich, wie Saul unter den Propheten, auch ein Haarbalsam befindet.

1) Decoct à Flasche	31/2	Mark.
2) Liniment à Flasche	23/4	
3) Pulver à Schachtel	21/2	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
4) Pillen à Schachtel	11/0	"
5) Bandwurmmittel à Schachtel	6	"
6) Haarbalsam à Flasche	3	,,

Die Sophistik dieses Manövers liegt auf der Hand, wenn ich hinzufüge, dass das Honorar für Behandlung den obigen Ansätzen ungefähr gleich kommt.

Mit der "Behandlung" macht P. es sich sehr bequem. Obgleich er von den Hülfe Suchenden verlangt, die Krankheit genau zu bezeichnen, da die Mittel sehr verschieden seien, so scheert er doch die verschiedensten Krankheiten über einen Kamm; man hatte sich nemlich an ihn im Auftrage zweier Kranken gewendet, von denen der Eine, ein 51 jähriger Mann,

schon seit vielen Jahren an Hämorrhoïden und seit 1/2 Jahre an Podagra, der Andere, eine 29 jährige Frau, seit 11/3 Jahren an Magenschwäche und Krämpfen, letztere zuweilen epileptischer Art, leidet. Die bald darauf angelangte Sendung bestand aber für Beide aus einerlei Decoct, einerlei Liniment und einerlei Pillen. Auch in der Diät wurde für Beide kein Unterschied gemacht, nur sollte der Mann ausserdem noch Klettenwurzthee, die Frau Baldrianthee trinken.

Die oben genannten Mittel wurden mir, mit Ausnahme des (nicht empfangenen) Pulvers, zur chemischen Untersuchung zugestellt, und ich benutze die dadurch gebotene Gelegenheit, den neuen Volksbeglücker, der sich rühmt, mit No. 1 bis 4 alle Krankheiten von A bis Z sicher zu heilen und bereits 3000 Dankschreiben glücklich Geheilter in Händen zu haben, in seinem wahren Lichte zu zeigen.

#### 1) Das Decoct.

Die Flasche enthält 420 g. einer gelbbraunen, etwas trüben, aromatisch riechenden, aromatisch, sehr bitter und zugleich süsslich schmeckenden Flüssigkeit, welche ein mit Wasser bereiteter Auszug mehrerer Vegetabilien, nemlich Enzian, Angelika, Calmus, Süssholz, Schafgarbe und Tausendgüldenkraut ist.

Preis 31/2 Mark; Werth 50 Pf.

#### 2) Das Liniment.

Die Flasche enthält 80 g. einer gelbbraunen, klaren, nach Ammoniak, Campher und Weingeist riechenden Flüssigkeit, und ist eine Mischung von

20 g. Campherspiritus,

20 , Ammoniakliquor,

40 ,, schwarzem Kaffeeaufguss.

Preis 23/4 Mark; Werth 50 Pf.

## 3) Das Pulver.

(Wie oben bemerkt, nicht empfangen).

#### 4) Die Pillen.

Die Schachtel enthält 38 Stück, liederlich bereitet, denn ihr Gewicht variirt von 0,048 bis 0,140 g. (3/4 bis 21/4 Gran). Sie bestehen aus Pfefferminzpulver und Enzianextract, und sind mit grobem Süssholzpulver bestreuet.

Preis 11/2 Mark; Werth 50 Pf.

# 5) Das Bandwurmmittel.

Zwei Stück Pulver, jedes 15 g. wiegend und aus Koussobestehend.

Preis 6 Mark; Werth 1 Mark.

## 6) Der Haarbalsam.

Angeblich aus den heilsamsten Kräutern bereitet und zur Beförderung des Haarwuchses, als Toilettenmittel, zur Beseitigung aller Kopfkrankheiten und zur Wiederherstellung der natürlichen Farbe des Haares angepriesen.

Die Flasche enthält 160 g. einer farblosen, wie Kölnisch-Wasser riechenden Flüssigkeit, unter welcher ein geringer schwarzer flockiger Niederschlag lagert.

Die Flüssigkeit enthält

1/3 g. salpetersaures Silberoxyd,

25 " Glycerin,

134 " Weingeist

nebst wohlriechenden Oelen.

Der Niederschlag ist metallisches Silber, entstanden durch die reducirende Wirkung der ätherischen Oele auf das Silberoxyd. Seine Quantität entsprach ½ g. Silbernitrat, mithin enthielt die Flasche im frisch bereiteten Zustande ½ g. dieses Salzes.

Preis 3 Mark; Werth 80 Pf.

#### Experimentelle Studien über die Infusa.

Von Professor Dr. Falck in Marburg.

(Fortsetzung.)

#### Dritter Artikel.

Rhizoma Iridis.

Veilchenwurzel.

#### Zur 1. Frage.

Nach angestellten Versuchen darf man annehmen, dass 5 g. kleingeschnittene Veilchenwurzel durch 8 auf einander folgende Aufgüsse mit zusammen 800 g. kochendem Wasser völlig erschöpft werden. Wir stellten aber bei fortgesetzter Infusion in Wahrheit nur 6 Infusa und ebensoviele Colaturen dar. Das Aeussere der Letzteren war also bestellt:

No. 1 blassgelb;

" 2 wasserfarben, aber opalisirend;

, 3 - 6 wasserfarben und opalisirend.

Die concentrirteren Colaturen machten beim längeren Hinstehen alle stärkere Ausscheidungen, die sieh endlich absetzten, so namentlich die Gläser 1-3. Die vorgenommenen Messungen der Infusa sollen hier auch angeführt werden:

Volumen des Infusum No. 1 = 102,5 C.C.

" der Colatur " 1 = 85 "

,, des Infusums ,, 4 = 109,5 ,,

" der Colatur " 4 = 95 "

Man sieht, dass die Wurzel trotz des Pressens und Ausdrückens ihren Raumumfang steigerte.

Farbstoff konnte bis in die Colatur des 5. Infusums mit Reagentien verfolgt werden.

#### Zur 2. Frage.

Die aus 5 g. gewonnene Colatur ist blassgelb und verhält sich zu den Reagentien also.

Salzsäure bewirkt zunächst keine Veränderung, mit der Zeit wirkt sie auf die Bildung eines weissen Absatzes, über dem eine wasserhelle Flüssigkeit auftritt. Schwefelsäure und Phosphorsäure wirken übereinstimmend.

Salpetersäure färbt die Colatur bald gelb, erzeugt dann eine Ausscheidung mit Niederschlag und darüber eine klare, gelbe Flüssigkeit.

Alkalien und Aetzammoniak färben die Flüssigkeit deutlich gelb.

Kalkwasser macht keine Veränderung.

Barytwasser wirkt erst gelbfärbend, dann entsteht eine gelbliche Präcipitation und darüber tritt eine gelbliche Flüssigkeit auf.

Alaunlösung färbt die Colatur erst gelblich und bewirkt dann eine gelbliche Ausscheidung.

Quecksilberchlorid verändert nicht.

Kupfervitriol erzeugt eine Ausscheidung, bezw. einen Niederschlag.

Eisensalz ändert die Farbe der Colatur ins Bräunlichrothe.

Jodtinetur erzeugt ein intensives Blau.

## Zur 3. Frage.

Die Messung der fertigen 10 Infusa (g. 1—10 mit je 100 g. Wasser) ergab Folgendes:

Auf 1 C.C. Infusum kommen Droguenstoffe:

No.	.1 =	100 C.C.	0,010	g.
"	2 =	100,5 ,,	0,019	22
"	3 ==	100,5 "	0,029	"
,,	4 =	101,5 ,,	0,039	"
. , 33	5 =	102,5 "	0,048	22
22	6 =	103,0 ,,	0,058	22
22	7 =	104,0 "	0,067	22
"	8 =	105,5 "	0,076	"
"		105,5 ,,	0,085	. ,,
,,		106,5 ,,	0,094	22

Jedes Infusum stellt eine Flüssigkeitsäule dar. Die infundirten Wurzelstückehen liegen im fertigen Infusum am

Boden und reichen um so höher, je mehr Drogue genommen wurde.

Bei der Messung der Colaturen wurden folgende Ziffern erhoben:

Spontan Colatur				Gesammt- colatur:			
No.	1	=	90 C.C	3,1	C.C.	93,1	C.C.
32.	2	=	89 "	4,1	25	93,1	22
"	3	=	85 "	6,5	12	91,5	"
"	4	=	81 "	9	,,	90,0	"
"	5	=	83 ,,	. 8	22	91,0	22
27	6	=	72,5 ,,	11	22°	83,5	12
"	7	=	72 ,,	13	. 29	85,0	. ,,
,,	8	=	70 "	. 14	"	84,0	. ' ,,
,,	9	=	75 "	12	"	86,0	,,
,, 1	10	=	45. "	28,5	,,	73,5	22

Beim Herstellen der Presssäfte drang eine schleimig klebrige Masse durch die Poren des Seihers.

Alle Colaturen reagiren im Verhältniss zur Concentration sauer.

In die 22 Mm. weiten Gläser gegossen und darin betrachtet, boten die Gesammtcolaturen dieses:

No. 1 wasserhell,

" 10 blassgelb trübe.

Die übrigen Gläser bilden mit diesen äussersten Sprossen eine geordnete Reihe. No. 1, wasserhell; 2, wasserhell und opalisirend; 3, kaum von 2 verschieden; 4, schwach milchig; 5, noch mehr milchig; 6, beinahe wie 5; 7, 8, 9, 10, verschiedene Töne des Blassgelben. Es herrscht also in den Gläsern 1 bis 6 mehr die Wasserfarbe, in den weiteren Gläsern das Blassgelbe vor.

Beim Hinstehen bilden sich in allen Gläsern Absätze; sie sind um so beträchtlicher, je concentrirter die Colatur ist.

1 Volumen der Colatur No. 10 stimmte in Farbe und Allem mit der Colatur No. 1 überein, nachdem 22 Volumina Wasser zugesetzt worden waren. Diese Feststellung hatte darin ihren Grund, weil die Colatur unzählige Molekeln enthielt. Man liess desshalb die Colatur No. 10 durch ein Filter gehen, um die Molekeln abzuscheiden. Darauf waren nur 5 Volumina Wasser nöthig, um die Colatur No. 10 in eine Colatur No. 1 zu verwandeln.

Die beim Coliren entstehenden Presskuchen sitzen fest in den Seihern; ihre Partikel sind mit einander verklebt. Sind sie herausgenommen, so trennen sich die Theile selbst bis zu kleineren Partikeln. Die Seihtücher bleiben weiss.

#### Vierter Artikel.

Rhizoma Zedoariae.

Zittwerwurzel.

#### Zur 1. Frage.

Aus 5 g. klein geschnittner Zittwerwurzel wurden mit 600 g. Wasser 6 Infusa und ebensoviel Colaturen dargestellt. Letztere in die 22 Mm. weiten Probirgläser gebracht, boten folgende Eigenschaften:

- No. 1 blassgelbbräunlich;
  - " 2 blassgelb;
  - ,, 3 wasserfarben, mit einem Stich ins Gelbliche;
  - ;, 4 wasserfarben, etwas opalisirend;
  - " 5 wie bei 4;
  - , 6 desgleichen.

Mit Reagentien konnte in den 3 ersten Colaturen Farbstoff nachgewiesen werden, namentlich mit Aetzkali.

Die Gläser 1-3 bildeten beim Hinstehen geringe Absätze.

Die 6. Colatur hatte so gut wie keinen Geschmack mehr und einen sehr unbedeutenden Geruch. Zur völligen Erschöpfung der riechenden Theile der Wurzel möchten wohl 10 Infusionen nöthig sein.

Die Droguenstoffe steigern beim Infundiren ihren Raum. Im Zusammenhang damit stehen folgende Messungen.

Volumen des Infusums No. 1 = 103,2 C. C.

,, der Colatur ,, 1 = 90 ,

Volumen des Infusums No. 4 = 110,5 C.C. , der Colatur , 4 = 95 ,

Beim ersten Begiessen der kleingeschnittenen Drogue mit Wasser wirbelten die Stückehen auf, gaben bräunlich gelben Farbstoff ab, schwammen und setzten sich dann allmählig zu Boden. Bei den weiteren Infusionen wurde kein Schwimmen mehr bemerkt.

#### Zur 2. Frage.

Die aus 5 g. Wurzel gewonnene Colatur reagirte wie folgt.

Säuren bewirkten keine Aenderung der Farbe, aber über kurz eine gelblich weisse Ausscheidung, die endlich einen lockeren Bodensatz bildete. Die darüber auftretende Flüssigkeit ist wasserhell.

Alkalien und Ammoniak färben die Flüssigkeit etwas stärker.

Barytwasser macht die Colatur etwas gelber und erzeugt alsdann eine Ausscheidung; dann folgt ein gelblich weisser Absatz und darüber eine durchsichtige Flüssigkeit.

Kalkwasser ändert nichts.

Alaun macht eine gelblich weisse Ausscheidung.

Quecksilberchlorid verändert nichts.

Kupfervitriol wirkt ausscheidend, es entsteht ein reichlieher Absatz und darüber eine durchsichtige Flüssigkeit.

Eisensalz wirkt ähnlich.

# Zur 3. Frage.

Bei der Messung der 10 fertigen Infusa (g. 1-10 mit je 100 g. Wasser) wurden diese Ziffern festgestellt:

Auf 1 C. C. Infusum kommen Droguenstoffe:

No.	1 =	100,0 C.	. C.	0,010	g.
23	2 =	101,0 ,	,	0,019	"
"	3 =	101,0 ,	,	0,029	"
"		101,9 ,		0,039	"
72	5 =	103,5 ,	,	0,048	22

Auf 1°C.C. Infusum kommen Droguenstoffe:

No. 
$$6 = 104,8 \text{ C.C.}$$
 0,057 g.  
",  $7 = 105,3$  ", 0,066 ",  
",  $8 = 105,8$  ", 0,075 ",  
",  $9 = 106,5$  ", 0,084 ",  
",  $10 = 106,6$  ", 0,094 ",

Alle Infusa stellten Flüssigkeitsäulen dar. Die Rhizomstückehen lagen am Boden der Gefässe und bildeten hier grössere oder geringere Depots. Sie ragten um so höher in die Flüssigkeiten hinein, je grösser die Menge der angewandten Drogue war. Die Aufgüsse rochen und schmeckten um so stärker, je mehr Drogue gewonnen wurde.

Bei der Bereitung der Colaturen wurden folgende Ziffern aufgenommen:

TITITI	LOIL .			
		Spontane Colatur :	Presssaft:	Gesammt- Colatur :
No.	1 =	91,0 C.C.	2,8 C.C.	93,8 C.C.
22	2 =	89,5 "	3,2 ,,	92,7 "
"	3 =	87,5 ,,	4,3 ,,	91,8 ,,
"	4 =	86,0 ,,	5,5 ,,	91,5 ,,
"	5 =	84,0 "	6,0 "	90,0 ,, -
"	6 =	83,0 "	6,5 ,,	89,5 ,,
,,	7 =	80,0 "	7,9 ,,	87,9 "
"	8 =	77,5 ,,	9,0 ,,	86,5 ,,
,,	9 =	74,5 ',,	9,0 ,,	83,0 ,,
"	10 =	68,0 "	12,5 "	80,5 "

Die Gesammtcolaturen in die 22 Mm. weiten Gläser gegossen, boten folgende Eigenschaften:

No. 1 blassgelb, klar, durchsichtig;

" 10 gelbroth und trübe.

Mit diesen Gläsern bilden die dazwischen stehenden eine Farbenleiter, die also characterisirt werden kann:

No. 1 — 3 verschiedene Töne des Blassgelben;

", 
$$4-6$$
" ", Hellgelben;

" 7-10 " " " " Gelbrothen bez. Rothgelben.

Auch diese Messung ist von Interesse:

1 Volumen der Colatur No. 10 mit 12 Volumina Wasser versetzt, bildet eine Flüssigkeit von der Farbe der Colatur No. 1.

Bei der Ausführung der darauf bezüglichen Messungen stellte sich auch heraus, dass eine starke Wässerung der Colatur No. 10 ausscheidend wirkt und endlich einen Niederschlag bildet.

Die Presskuchen sind alle braungelb; auf den Tisch gebracht fallen sie auseinander. Die Seihtücher sind an der Aussenseite alle weiss.

#### Fünfter Artikel.

#### Rhizoma Zingiberis.

Ingwer.

Zu sämmtlichen Versuchen wurde grobgestossener Ingwerverwendet.

# Zur 1. Frage.

Beim Uebergiessen der 5 g. Droguenpulver mit 100 g. kochendem Wasser wirbelten die Wurzelstückehen stark auf, senkten sich aber bald wieder. Ein kleiner Theil jedoch schwamm an der Oberfläche und blieb in dieser Situation. Das fertige Infusum hatte einen starken Geruch und scharf brennenden Geschmack. Die Colatur davon in den öfter erwähnten Probirröhren geprüft, war hellgelb und trübe und wurde nach Kalizusatz gelber und klarer.

Auch über die weiteren Infusa und deren Colaturen wurden Beobachtungen gemacht.

Die Colaturen verhielten sich also:

No.1 hellgelb trübe, auf Kalizusatz gelber und klarer;

- " 2 blassgelb trübe, auf Kalizusatz blassgelb;
- " 3 weisslich, opalisirend, auf Kalizusatz blassgelb;
- " 4 durchsichtig, schwach opalisirend, auf Kalizusatz gelblich;
- " 5 wasserfarben, schwach opalisirend, auf Kalizusatz keine Reaction:
- " 6 wasserhell, auf Kalizusatz keine Reaction.

Mehr als 6 Infusa wurden nicht dargestellt, aber die dabei gemachten Beobachtungen erlaubten den Schluss, dass 8 auf einanderfolgende Infusionen zur Erschöpfung von 5 g. Ingwerpulver völlig genügen, wenigstens werden dabei die färbenden und schmeckenden Bestandtheile fortgeführt.

Folgende Messungen sind von Interesse.

Volumen des Infusums No. 1 = 103,1 C.C.

,, der Colatur ,, 1 = 91

,, des Infusums ,, 4 = 109

" der Colatur " 4 = 97 "

Die Partikel des 6. Presskuchens erregten keinen Ge-

schmack, vorausgesetzt, dass sie nicht zerbissen wurden.

# Zur 2. Frage.

Die mit 5 g. gewonnene Colatur verhielt sich zu den Reagentien also:

Säuren bewirkten keine Farbenveränderung.

Alkalien verstärken die Farbe der Colatur.

Barytwasser färbt die Colatur zuerst gelb, wirkt dann ausscheidend und bildet zuletzt einen lockeren Absatz, über dem sich eine wasserhelle Flüssigkeit erhebt.

Kalkwasser ändert nichts.

Alaun bildet eine ziemlich rasche Ausscheidung, sodann einen weissen Bodensatz, darüber erhebt sich eine farblose, klare Flüssigkeit.

Quecksilberchlorid ändert zuerst nichts, hernach wirkt es ausscheidend.

Kupfervitriol erzeugt eine voluminöse Ausscheidung, darauf einen lockeren Absatz mit darüber stehender klarer Flüssigkeit.

Eisensalz wirkt ganz analog und erzeugt keine Schwärze.

Jod bewirkt keine blaue Farbe.

# Zur 3. Frage.

10 Portionen Ingwerpulver (g. 1—10) werden mit je 100 C.C. kochendem Wasser übergossen. Die Wurzelstückchen wirbeln empor, senken sich aber alsbald zum grösstentheil auf den Boden des Glases; dabei wird Farbstoff in das Wasser abgeführt. Die fertigen Infusa stellen insgesammt Flüssigkeitsäulen dar. Der grösste Theil der Drogue liegt am Boden des Gefässes und ragt um so stärker in die Flüssigkeit hinein, je mehr von der Drogue infundirt wurde. Ein Theil der Drogue schwimmt im oberen Theile der Säule.

Bei der Messung der fertigen Infusa wurden folgende Ziffern festgestellt:

Auf 1 C. C. Infusum kommen Droguenstoffe: No.  $1 = 100,0 \,\mathrm{C.C.}$ 0,010 g. 2 = 101,00,019 ,, 3 = 101,20,029 ,, 4 = 101.30,039 " 5 = 103.20,048 ,, 6 = 103,20,058 " 7 = 104,10,067 ,, 8 = 104,70,076 ,, 9 = 105.50,089 ,, 10 = 106,40,094 ,,

Bei der Messung der Colaturen wurden folgende Ziffern erhoben.

			Spon Cola		Press	suft:	Gesan Colat	
No.	. 1	=	91	C.C.	2,0	C.C.	93,0	C.C.
22	2		89	"	4,0	12	93,0	"
"	3	==	86	27	6,5	2)	92,5	22
22	4	==	85,5	22	7,0	"	92,5	"
22	5		84,0	"	8,0	"	92,0	22
22	6	=	82	"	7,0	"	89,0	22
,,	7		81	,,	8,0	"	89,0	21
,,	8	=	78	21	10,0	"	88,0	22
,,	9		77	22	11,()	,,	88,0	22
27	10	=	72	22	12,0	"	84,0	"

Die Gesammtcolaturen in die 22 Mm. weiten Gläser gegossen, bilden folgende Farbenleiter:

No. 1 wasserhell, schwach opalisirend;

- , 2 etwas trüber;
- " 3 noch trüber, gelblich;
- " 4 wie bei 3;
- " 5 blassrothgelb;
- " 6 beinahe wie 5;
- " 7 kaum verschieden;
- " 8 rothgelb;
- " 9 noch stärker rothgelb;
- " 10 entschieden rothgelb.

Sämmtliche Colaturen reagiren sauer und bilden nach längerem Hinstehen mehr oder weniger starke, gelblichweisse Absätze, begreiflich im Verhältniss zur Concentration. Dem entsprechend machte die Colatur Nr. 1 am spätesten den Absatz.

Die Colatur 10 schmeckt stark pfefferartig, brennend, die Colatur 1 schmeckt wässerig, nicht mehr pfefferartig.

1 Volumen der Colatur Nr. 10 mit 7 Volumen Wasser gemischt bildet eine Flüssigkeit vom Ansehen der Colatur Nr. 1.

Die Colirrückstände sehen weissgelblich aus. Die einzelnen Partikel entwickeln beim Kauen noch einen recht brennenden Geschmack, besonders die Rückstände der gesättigteren Infusa.

Beim Herausnehmen aus dem Seiher zerfallen die Presskuchen in grössere und kleinere Theile. Die Seihläppehen sind auf der Aussenseite weiss, auf der Innenseite klebrig.

#### Anhang

zu den 5 ersten Artikeln.

Allgemeines über die Aufgussfähigen Rhizome.

Wird ein aufgussfähiges Rhizom mit kochendem, oder heissem Wasser einige Zeit in Berührung gehalten, so setzt es Stoffe an das Wasser ab und nimmt etwas von dem Wasser in sich auf. Diese Wechselwirkung des Wassers und des Rhizoms ist um 'so sicherer und bedeutender, je kleiner die aus dem Rhizom gebildeten Stückchen sind. Gepulvertes Rhizom ist begreiflich für aufgegossenes Wasser am zugänglichsten, vorausgesetzt, dass mit dem Rührer tüchtig nachgeholfen wird. Aber das Abseihen der Colatur eines mit Rhizompulver dargestellten Aufgusses ist zu schwierig, als dass der practische Pharmaceut sich darauf einlassen könnte.

Die Raumverhältnisse der aus 10 Droguenportionen gewonnenen und nach C.C. bestimmten fertigen Aufgüsse, lassen sich tabellarisch also darstellen:

No. der Aufgüsse.	Kalmus.	Meister- wurzel.	Veilchen - wurzel.	Zittwer- wurzel.	Ingwer.	Mittel.
1 .	100	100	100	100	100	100
2	100,5	. 101 -	100,5	101	101	100,8
3-	102	101,5	100,5	101	101,2	101
4	103	101,6	101,5	101,9	101,3	102
5	104,5	102	102,5	103,5	103,2	103
6	106	104	103	104,8	103,2	104
7	106,5	105,5	104	105,3	104,1	105
8	108	105,5	105,5	105,8	104,7	106
9	108,5	106,5	105,5	106,5	105,5	106,5
10	108,0	106	106,5	106,6	106,4	106,7

Bei der Betrachtung der Mittelzahlen sieht man ein, dass die Räume der fertigen Infusa, die des angewandten Wassers um so mehr übersteigen, je mehr Drogue zur Anfertigung des Infusums genommen wurde. Die Abweichungen der festgestellten Werthe der Volumina der Infusa von den berechneten Mittelzahlen sind nicht bedeutend. Wir dürfen also sagen, dass die Raumverhältnisse der aus den Rhizomen gewonnenen Infusa sehr übereinstimmend sind. Bezüglich des Raumes ist es fast gleichgültig, ob ein Infusum aus Kalmus oder einem anderen Aufgussfähigen Rhizom dargestellt wird.

Wir haben jetzt die Frage zu beantworten, wie viel Gramm Rhizom zu je 1 C.C. bezw. 10 bezw. 100 C.C. Infusum

gehören? Ich beantworte am liebsten die letzte Frage, weil sie die Registratur einer kleineren Zahlenmenge gestattet.

Also: Auf 100 C.C. fertigen Aufguss kommen Gramm Rhizomstückehen:

No. der Aufgüsse.	Kalmus.	Meister- wurzel.	Veilchen- wurzel.	Zittwer- wurzel.	Ingwer.	Mittel.
1,	1,0	1,0	<b>1</b> ,0	1,0	1,0	1,0
2	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
3	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
4	3,9	3,9	3,9	- 3,9	3,9	3,9
5	4,8	4,9	4,8	4,8	4,8	4,8
6	5,6	5,8	5,8	5,7	5,8	5,7
7	6,5	6,6	6,7	6,6	6,7	6,6
8	7,3	7,6	7,6	7,5	7,6	7,5
9	8,3	8,4	8,5	8,4	8,9	8,5
10	9,2	9,4	9,4	9,4	9,4	9,4

Eine grössere Uebereinstimmung der Ziffern darf Niemand verlangen. Hält man sich an die Mittelzahlen, so bemerkt man, dass die schwächeren Aufgüsse zu den stärkeren entweder mit 1,0, oder 0,9 g. fortschreiten. In der Mehrzahl der Fälle beträgt der Fortschritt 0,9 g.

Alle mit Aufgussfähigen Rhizomen dargestellten Infusa hatten das Ansehen von Flüssigkeitsäulen. Die infundirten Droguen befanden sich fast durchgehends am Boden des Gefässes und bildeten hier ein um so stärkeres Depot, je mehr Drogue zur Anwendung gelangte. Der Kalmusaufguss machte dabei insofern eine Ausnahme, als er auch schwimmende Droguenstücken darbot.

Weiteres über die fertigen Infusa zu sagen, ist nicht nöthig, da die Besprechung der Colaturen, zu der wir uns jetzt wenden, das Nöthige beibringt.

Bei der Anfertigung der spontanen Colaturen aus den 10 mit 10 Droguenportionen dargestellten Infusa wurden nur die Mengen gemessen. Sie sind in folgender Tafel nach C.C. zusammengestellt.

No. der spontanen Colaturen.	Kalmus- wurzel.	Meister- wurzel.	Veilchen - wurzel.	Zittwer- wurzel.	Ingwer.	Mittel.
1	90	91	90	91.	91	90,6
2	86	89	89	89,5	-89	88,5
3	83	86	85	87,5	86	85,5
4	79.	85	81	86	85,5	83,3
5	73	84	83	84	84	81,6
6	71	81	72,5	83	82	77,9
7	68	79	72	.80	81	76,0
8	66	76	70	77,5	78	73,5
9	61	77	75	74,5	77.	72,9
10	44	73	45	68	72	60,4

Wir sehen aus den Mittelzahlen zunächst, dass die Werthe der Mengen der spontanen Colaturen um so mehr sinken, je mehr Drogue infundirt wurde. Es begreift sich das sehr leicht. Der Seiher lässt um so weniger Flüssigkeit durch, je mehr Droguenstoffe mit Wasser gemischt sind und die Flüssigkeit zurückhalten. Man kann den vorgetragenen Satz auch so aussprechen: Die spontane Colatur ist um sokleiner, je grösser das in dem Infusum befindliche Depot ist.

Betrachten wir die Schwankungen der gefundenen Werthe der spontanen Colaturen um die Mittelzahlen herum, so fällt uns auf, dass die Schwankung mit jeder folgenden Instanz stärker wird. Die folgenden Zahlen werden das deutlich beweisen. No. 1 Schwankung = 1; No. 2 = 3; No. 3 = 4; No. 4 = 7; No. 5 = 11; No. 6 = 12; No. 7 = 13; No. 8 = 12; No. 9 = 16; No. 10 = 29.

Der Commentar dazu liegt in der Vergleichung der Ziffern der verschiedenen Columnen. Der Abfall der Ziffern erfolgt nicht gleichmässig, sondern ungleichmässig. Stärkmehlreiche Droguen halten mehr Flüssigkeit zurück, als andere u. s. w.

Die auf die Presssäfte bezügliche, nach C.C. bestimmte Generaltabelle ist diese:

No. der Presssäfte.	Kalmus- wurzel.	Meister- wurzel.	Veilchen- wurzel.	Zittwer- wurzel.	Ingwer.	Mittel.
1	4,5	2,8	3,1	2,8	2,0	3,2
2	7,5	3,4	4,1	3,2	4,0	4,4
3	8,0	4,6	6,5	4,3	6,5	6,0
4	11,5	5,2	9,0	5,5	7,0	7,6
5	16,0	5,5	8,0	6,0	8,0	8,7
6	15,0	7,0	11,0	6,5	7,0	9,3
7	13,0	7,0	13,0	7,9	8,0	9,8
. 8	17,0	9,5	14,0	9,0	10,0	11,9
9	18,0	10,0	12,0	9,0	11,0	12,0
10	27,0	10,0	28,5	12,5	12,0	18,0

Ueber die Deutung der Mittelzahlen kann kein Zweifel sein. Die klein geschnittenen Rhizome lieferten um so grössere Mengen von Presssaft, je bedeutender ihre Volumina waren. Der bei 10 ablaufende Presssaft kam unzweifelhaft aus einer viel grösseren Droguenmenge, als der bei 9 gewonnene u. s. w.

Im übrigen ist noch zu bemerken, dass die Werthe der Presssäfte in Spalte 6 sehr übereinstimmen mit den Werthen der Presssäfte in den Spalten 5 und 3. Diesen gegenüber sind die Ziffern der Spalten 2 und 4 sehr abweichend, aber unter sich wieder sehr übereinstimmend.

Die Generaltabelle der Gesammtcolaturen ist diese:

Nummern der Gesammt- colaturen.	Kalmus- wurzel.	Meister- wurzel.	Veilchen - wurzel.	Zittwer- wurzel.	Ingwer.	Mittel.
1	94,5	92,8	93,1	93,8	93,0	93,4
$\tilde{2}$	93,5	92,4	93,1	92,7	93,0	93,0
3 .	91,0	90,6	91,5	91,8	92,5	91,5
4 · ·	90,5	90,2	90,0	91,5	92,5	90,9
5	89,0	89,5	91,0	90,0	92,0	90,3
6	86,0	88,0	83,5	- 89,5	89,0	87,1
7	81,0	86,0	85,0	87,9	89,0	85,8
8	83,0	85,5	84,0	86,5	88,0	85,4
9	79,0	87,0	86,0	83,0	88,0	84,0
10	77,0	83,0	73,5	80,5	84,0	79,6

Ein Blick auf die Mittelzahlen sagt uns, dass die Volumina der Gesammtcolaturen um so kleiner ausfallen, je mehr Drogue infundirt wird, bezw. je stoffreicher das Infusum ist. Ein aus 10 g. Rhizom bereitetes Infusum liefert dem entsprechend eine geringere Menge von Colatur, als ein aus 1 g. bereitetes. Gleichwohl muss betont werden, dass der Unterschied der Volumina der gesammten Colatur nicht sehr bedeutend ist. Die Mittelzahlen variiren doch nur zwischen 93,4 und 79,6; der ganze Unterschied dieser Ziffern ist 13,8. Die Ziffern der Colaturen No. 1—6 schwanken zwischen den Extremen 73,5 und 94,5.

Auch die Schwankungen der horizontalen Ziffernreihen sind nicht ohne Interesse. Eine Feststellung ihrer Differenzen liefert uns folgende Ziffern:

No. 1 = 1.7; No. 2 = 1.1; No. 3 = 1.9; No. 4 = 2.5; No. 5 = 3.0; No. 6 = 6.0; No. 7 = 8.0; No. 8 = 5.0; No. 9 = 9.0; No. 10 = 7.0. Die Bedeutung dieser Schwankung bedarf keiner weiteren Ausführung.

Die Farben der Colaturen bedürfen auch einer allgemeinen Betrachtung.

	Kalmus- wurzel.	Meister- wurzel.	Veilchen- wurzel.	Zittwer- wurzel.	Ingwer.
Colat. No. 1	wasser- hell, blassgelb u. trübe.	blassgelb, braun- roth.	wasser- hell, blassgelb u. trübe.	blassgelb, gelbroth u. trübe.	wasser- hell, rothgelb.

Hiermit sind die Farben der extremsten Colaturen angegeben.

Die Colaturen von Kalmus und Veilchenwurzel enthalten nur wenig Farbstoff, die Colaturen der übrigen Rhizome sind reicher daran.

Die Colatur eines aus 10 g. Rhizom bereiteten Infusums kann durch Wasserzusatz in eine

mit Colatur No. 1 übereinstimmende Flüssigkeit verwandelt werden. Und wieviel Wasser wurde dabei verbraucht?

	Kalmus- wurzel.	Meister- wurzel.	Veilchen- wurzel.	Zittwer- wurzel.	Ingwer.
Volumina:	12	5	22° 5	12	7

Man muss zugestehen, dass diese Differenzen bedeutend sind.

Sämmtliche Colaturen der mit g. 1—10 Rhizom und je 100 g. Wasser bereiteten Infusa reagirten sauer und um so stärker, je concentrirter sie waren.

Die Besprechung des Verhaltens der bezeichneten Colaturen zu den Reagentien würde zu weit führen. Das aber möchte ich doch hier hervorheben, dass die Farben der Colaturen durch Alkalien merklich gesteigert und erhöht werden.

Wegen der Geruchs- und Geschmacksverhältnisse der Colaturen verweise ich auf das Detail der 5 ersten Artikel.

Die bei der Anfertigung der Colaturen gewonnenen Rückstände verhielten sich verschieden. Die von Kalmus und Veilchenwurzel waren weisslich, die vom Ingwer weissgelblich, die von der Zittwerwurzel braungelb, die der Meisterwurzel schmutzig braun.

Auf weitere allgemeine Betrachtung möchte ich nicht eingehen,

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

# B. Monatsbericht.

#### Jodwasserstoff als Reductionsmittel.

Von der reducirenden Wirkung des Jodwasserstoffs haben sich schon Berthelot und Andere überzeugt, denen es gelungen ist, mit seiner Hülfe Milchsäure in Propionsäure, Mannit in Hydrojodhexylen und Erythrit in Hydrojodbutylen zu verwandeln.

Silva hat in ähnlicher Weise mit trockenem Jodwasserstoff experimentirt und so aus Methylalkohol Methyljodid, aus Methyläther Jodmethyl ohne Abspaltung von Alkohol, aus Aethyloxyd Jodäthyl neben Alkohol, aus den Oxyden von Amyläthyl und Amylisopropyl die Jodverbindungen des Aethyls und Isopropyls neben Amylalkohol, aus Methylpropyläther Jodmethyl und Propylalkohol erhalten. (Journ. de Pharmacie ct de Chimie. 4. Série. Tome XXII, pag. 359.). Dr. G. V.

# Oxydation einiger stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen.

Bei der Oxydation von Trimethylamin resp. des salzsauren Salzes dieser Base mittelst Kaliumpermanganat entsteht nach O. Wallach und L. Claisen neben kohlensaurem nur ameisensaures Salz. Ebenso wurde bei Oxydation von Triäthylamin nur essigsaures Salz erhalten. Die Amine der Fettreihe zerfallen also bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Weise, dass die an Stickstoff gebundenen Kohlenwasserstoffreste sich zu Aldehyden resp. Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt oxydiren und durch weitergehende Oxydation schliesslich eine Verbrennung derselben zu Kohlensäure stattfindet. Bei der Oxydation von Dimethylanilin und Anilin wurde neben Kohlensäure Oxalsäure erhalten. (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 1237.). C. J.

# Chlorirung von Kohlenwasserstoffen durch Molybdänpentachlorid.

Bei Versuchen, die angestellt wurden, um für MoCl<sup>5</sup> ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, zeigte sich, dass selbst Arch. d. Pharm, VIII. Bds. 6. Hft.

Benzol unter Entwicklung von HCl zersetzt wird. B. Aronheim stellte in Folge dessen Versuche an, ob MoCl<sup>5</sup> vielleicht als Chlorüberträger zu verwenden sei. Nach des Verfassers Ansicht ist es dem bisher angewandten Jod weit vorzuziehen, da es 1) sehr lebhaft und rasch, 2) sehr gleichförmig von einer Stufe zur anderen chlorirt und 3) aus dem Reactionsproducte viel leichter entfernt werden kann. Vollkommen wasserfreies Benzol mit etwa 1 % seines Gewichts MoCl<sup>5</sup> versetzt, absorbirte beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler einen kräftigen Chlorstrom so begierig, dass lange Zeit nur Spuren von Chlor dem in Strömen entweichenden Chlorwasserstoffgase beigemengt waren.

Am dritten Tage erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer zusammenhängenden Krystallmasse. Alles Benzol war verbraucht und nach der Entfernung von HCl und MoCl<sup>5</sup> durch Waschen mit Ammoniak zeigte sich, dass fast alles aus Paradichlorbenzol bestand; die geringe Menge restirender Flüssigkeit verhielt sich bei der Destillation wie ein Gemenge flüssigen Di- und Trichlorbenzols. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1400.).

# Chlorirung des Toluols mit MoCl<sup>5</sup> und einige neue gechlorte Toluolderivate.

B. Aronheim und G. Dietrich fanden bei der Prüfung der Frage, ob die Chlorirung der Homologen des Benzols durch MoCl<sup>5</sup> das Chlor in den Benzolrest oder in die Seitenkette eintritt, dass sich hierbei durchaus kein Benzylderivat bildet. Die zwischen 158 und 161° siedenden Antheile bewiesen sich nach der Analyse als Monochlortoluole und lieferten bei der Oxydation Parachlorbenzösäure und bestanden demnach im Wesentlichen aus Parachlortoluol, wogegen die beiden Isomeren Ortho- und Metachlortoluol, wenn überhaupt, nur in äusserst geringer Menge zugegen waren. Die Zwischenfractionen zwischen Mono- und Dichlortoluol wurden auf Benzylchlorid durch Erhitzen mit alkoholischem KOH geprüft, gaben jedoch keine Ausscheidung von KCl, eben sowenig die anderen Producte.

Dichlortoluol siedete constant zwischen 196 und 198°, wurde durch Chloriren seines Dampfes in Dichlorbenzotrichlorid und dieses durch Erhitzen mit H<sup>2</sup>O in Dichlorbenzoësäure übergeführt.

- I.  $C^{6}H^{3}Cl^{2}CH^{3} + 3Cl^{2} = 3HCl + C^{6}H^{3}Cl^{2}CCl^{3}$ ; II.  $C^{6}H^{3}Cl^{2}CCl^{3} + 2H^{2}O = 3HCl + C^{6}H^{3}Cl^{2}COOH$ .
- Trichlortoluol. Die Verfasser erhielten ausser dem bereits bekannten, festen, bei 73° schmelzenden und bei 235° siedenden Trichlortoluol noch ein flüssiges vom Siedepunkte 237°. (Ber. d. deutsch, chem. Ges. VIII, 1401.).

# Thermischer Effect der Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker.

Diese Umwandlung, welche bekanntlich durch Einwirkung von Säuren hervorgerufen wird, lässt sich betrachten entweder als eine Spaltung des Rohrzuckers in Glucose und Levulose unter Aufnahme von einem Molecül Wasser, oder man kann den Rohrzucker als eine Art Aether auffassen, welcher sich wie diese unter Aufnahme von Wasser zersetzt. Im ersteren Falle würde Wärme verbraucht, im zweiten solche frei werden.

G. Fleury hat den Versuch gemacht, indem er verdünnte Chlorwasserstoffsäure und concentrirte Zuckerlösung in geeigneten Apparaten einmal auf 45°, ein zweites Mal auf 490 erwärmte und dann mischte. Nach wenigen Minuten war jeweils eine Temperaturerhöhung um etwa 3°C. eingetreten und damit obige Frage im zweiten Sinne, d. h. in dem des Freiwerdens von Wärme entschieden. (Journal de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 255.). Dr. G. V.

#### Ueber einen Kohlenwasserstoff C3 H2

berichtet A. Pinner. Wirft man auf Dichlorallylen C3 H2 Cl2 (erhalten durch Einwirkung starker Basen auf Crotonchloral) dünne Scheiben von Natrium, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar gar keine Veränderung ein. Erwärmt man aber vorsichtig am Rückflusskühler, so findet bis zur völligen Verwandlung des Natriums ununterbrochen Gasentwicklung statt. Bald darauf beobachtete Verfasser, dass Na auch bei gewöhnlicher Temperatur auf Dichlorallylen einwirkt; es findet eine äusserst schwache Gasentwicklung statt und nach circa 1/2 Stunde sinkt Na, in eine braun gefärbte, matte Masse verwandelt, zu Boden, wobei es sein Volumen nicht unbeträchtlich vermehrt hat. Die Reinigung dieser braunen Masse gelang Pinner nicht; durch Wasser, Alkohol oder Aether wird sie augenblicklich zersetzt, wobei unter heftigster Gasentwicklung Chlornatrium entsteht. Doch muss sie ihrer Entstehung gemäss als eine directe Verbindung von Natrium mit Dichlorallylen & H² Cl² Na² betrachtet werden. Das bei der Einwirkung des Natriums sich entwickelnde Gas wird von Brom absorbirt und man erhält nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Sodalösung ein schweres Oel. Ebenso wenn das Gas in Brom geleitet wird, welches sich beim Behandeln der braunen Natriumverbindung mit Wasser entwickelt. Die Analyse des farblosen Oeles gab Zahlen, welche der Verbindung & H² Br⁴ entsprechen. Folglich ist das sich entwickelnde Gas & H², d. h. der wasserstoffärmste Kohlenwasserstoff der Propanreihe, den man Propargylen nennen könnte.

Das Propargylentetrabromid C³ H² Br⁴ wird durch Natronlauge leicht zersetzt; unter HBr Abspaltung erhält man ein farbloses, bei 190—195° siedendes Oel, das sich als C³ HBr³ Tribromallylen erwies. Letzteres vereinigt sich, mit Brom zusammengebracht, schnell mit einem Molecül Brom zu einer festen, in schönen, dicken, weissen Prismen krystallisirenden Verbindung von der Zusammensetzung C³ HBr⁵.

Leitet man das Propargylen C<sup>3</sup> H<sup>2</sup> durch ammoniakalische Silberlösung, so erhält man einen weissen Niederschlag von feinen, verfilzten Nadeln, der sich aber selbst im Dunkeln schwärzt. Vermuthlich besitzt er, dem Allylenniederschlag entsprechend, die Zusammensetzung (C<sup>3</sup> H<sup>2</sup>)<sup>2</sup> Ag<sup>2</sup>O. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 898.).

# Reactionsproducte aus Chlor und Brom, und Aldehyd.

Durch Eintröpfeln von Aldehyd in chlorgefüllte Ballons erhielt Wurtz Chloracetyl und Aldehydo-Acetylchlorid (CH3 COCl u. CH3 CHO CH3 COCl.)

Das erwartete Chloral CCl<sup>3</sup> CHO wurde somit nicht erhalten und schien die Ansicht, dasselbe für 3 fach gechlorten Aldehyd zu nehmen, falsch zu sein. 1870 erhielten Krämer und Pinner durch Einleiten von Chlor in stark gekühlten Aldehyd zwar ebenfalls kein Chloral, wohl aber das als Condensationsproduct zu fassende Crotonchloral, analog und im Zusammenhang mit der von Kekule entdeckten Condensation zweier Molecüle Aldehyd durch Wasserabspaltung zu Acral-

dehyd, dem Aldehyd der Crotonsäure, doch ist das Crotonchloral erst wieder ein secundäres Product.

Pinner bemerkte, dass während des Einleitens von Chlor in gewöhnlichen Aldehyd, Metaldehyd und Paraldehyd, also Polymere entstehen und wandte daher folgerichtig sogleich Paraldehyd an, wodurch unter Einhaltung seiner Vorschrift recht gute Ausbeuten erhalten werden. Nebenproducte sind unter anderen Mono- und Dichlorcrotonaldehyd, Essigäther, Aethylidenchlorid, Dichloracetal u. s. w., besonders bei mit Alkohol verunreinigtem Aldehyd.

Wässriger Aldehyd liefert gewöhnliches Chloral, desgleichen, wenn die entstehende Salzsäure von Zeit zu Zeit neutralisirt wird, so dass sie nicht wasserentziehend und

polymerisirend wirken kann.

Verbindungen des Crotonchlorals mit Ammoniak krystallisiren sehr schwer, desgleichen die mit Harnstoff, besser die mit Säureamiden. Als Zersetzungsproduct mit Lauge wird Dichlorallylen erhalten.

C<sup>4</sup> H<sup>3</sup> Cl<sup>3</sup>O + 2 HKO = C<sup>3</sup> H<sup>2</sup> Cl<sup>2</sup> + KCl + H<sup>2</sup>O + CO<sup>2</sup> HK, Crotonchloral Dichlorallylen man vergleiche damit die Reaction:

 $CCl^3 COH + HKO = CCl^3H + CO^2 HK.$ 

Chloral. Chloroform.

Dichlorallylen giebt mit Wasser unter Druck Acrylsäure  $\mathbb{C}^3 \mathbb{H}^4 \mathbb{O}^2$ . Mit Natrium liefert dasselbe einen Kohlenwasserstoff, dem Pinner in der vorliegenden Arbeit die Formel  $\mathbb{C}^3 \mathbb{H}^2$  geben zu müssen glaubte. Ganz vor Kurzem hat er aber den Ausdruck  $\mathbb{C}^3 \mathbb{H}^4$  als den richtigen constatirt, und ist hierdurch eine Veränderung der Namen und Formeln des Dichlorallylen und Crotonchlorals nöthig geworden, wir werden — wenn der Herr Verfasser das Bezügliche veröffentlicht haben wird, der Wichtigkeit der Reaction entsprechend darüber später berichten.

Haarmann hatte durch Einwirkung von Brom auf Aldehyd kein sogen. Crotonbromal, sondern ein krystallisirendes Dibromaldehyd erhalten. Pinner stellte durch Anwendung von stöchiometrischen Mengen in geeigneten Lösungen ferner die Mono- und Tribromverbindung dar. Letztere entspricht dem Bromal und hat auch die Eigenschaft krystallinisches Hydrat zu bilden. Mit starker Blausäure behandelt und darauf zerlegt durch Salzsäure geben Di- und Tribromaldehyd die entsprechenden Milchsäuren. (Ann. Chem. u. Ph. 179. 1, 2. 21.).

# Neues Verfahren, krystallisirende Ameisensäure darzustellen.

Lorin, über dessen geistvolle Erklärung der sogen. katalytischen Erzeugung der Ameisensäure aus Glycerin und Oxalsäure wir berichtet haben, hat dieselbe durch Versuche mit anderen mehratomigen Alkoholen vollkommen bestätigt. Er fasst, wie man sich erinnern wird, die Reaction als eine Aetherbildung auf, genau entsprechend dem Vorgang Aethyläther in unbegrenzter Menge mittelst eines bestimmten Quantums Schwefelsäure darzustellen, nur dass in unserem Falle ein gewisses Quantum des Alkohols unbegrenzte Mengen der Säure umwandeln kann.

Er experimentirte mit Mannit und Erythrit, und erhielt bei Anwendung des letztern direct eine Säure von 98%, die ihrerseits bei gutgeleiteter Destillation direct Eisameisensäure lieferte. (Monit. scientif. Decbr. 1875, 1131.). C. E.

# Ueber krystallisirtes Glycerin

berichtet Mason, dass es zuerst auf der Wiener Ausstellung gesehen wurde, und dass man annimmt, nur chemisch reines Glycerin krystallisirt. Mason glaubt, die Reinheit sei nicht nöthig. Es ist sehr hygroskopisch, schmilzt an der Luft bei mittlerer Temperatur und ist, einmal flüssig, selbst durch die grösste Kälte nicht wieder fest zu machen. Es besitzt den eigenthümlichen Geruch, giebt mit oxalsaurem Kalk leichte Trübung, mit Schwefelsäure und absolutem Alkohol erhitzt, tritt Entfärbung ein. Die patentirte Darstellung ist Geheimniss, der Preis ein eingebildet willkürlicher. Seine Nützlichkeit ist fraglich, als chemische Curiosität ist es interessant. (Canadian Pharm. Journ. — American Journal of Pharmacy. Vol. XLVI, 4 th. Ser. Vol. IV. 1874. pag. 297.). R.

# Methylnitrat.

In der Anilinfarbindustrie hat schon seit länger als einem Decennium das Methylnitrat das Jodmethyl aus seiner Stelle verdrängt, jedoch schon des Oefteren zu heftigen Explosionen Veranlassung gegeben, welche eintreten, sobald sein Dampf überhitzt wird. Girard hat nun gefunden, dass diese Gefahr ähnlich wie beim Nitroglycerin durch Beimischung anderer Stoffe beseitigt werden kann. Es genügt hierzu das doppelte Volum Methyl - oder Aethylalkohol, Aceten oder Benzin. Derselbe Chemiker hat auch beobachtet, dass Methylnitrat durch den Schlag explodirt. Wird ein mit Methylnitrat getränktes Stückchen Fliesspapier auf einen Amboss gelegt und mit einem Hammer ein kräftiger Schlag darauf geführt, so tritt eine so heftige Explosion ein, wie bei Nitroglycerin. Es wäre daher auch wohl möglich, durch Mischen des Methylnitrats mit Tripel u. dergl. den Nitroglycerinpräparaten entsprechende Dynamite herzustellen. (Bullet. de la Soc. Chimique de Paris. Nouv. Sér. T. XXIII. 1875. pag. 63.). Dr. G. V.

# Einfluss der Wärme auf gewöhnlichen Aldchyd.

Nachfolgender Versuch, welchen Berthelot anstellte, scheint geeignet, auf die Beziehungen zwischen Kohlenoxyd und Aldehyd ein neues Licht zu werfen. In einer Wasserstoffatmosphäre wurde so viel Aldehyd verdampft, dass ein Gasgemenge aus 5 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Aldehyddampf resultirte.

Nachdem dieses Gemenge während einer halben Stunde der dunkeln Rohglühhitze ausgesetzt war, ergab seine Analyse, dass sich der Aldehyd dabei regelmässig in Kohlenoxyd und Formen zersetzt hatte nach der Gleichung:

$$C^4 H^4 O^2 = C^2 H^2$$
,  $C^2 O^2 H^2 = C^2 O^2 + C^2 H^4$ .

Ein Sechstel des Aldehyds war unverändert geblieben, ein anderes Sechstel verschwunden, wahrscheinlich in Folge polymerer Verdichtungsvorgänge. (Bulletin de la Soc. Chimique de Paris. Nouv. Série. T. XXIII. pag. 237. 1875.). Dr. G. V.

# Ameisensäure aus einem mehratomigen Alkohol.

Man erinnert sich, dass der von Stenhouse in den Flechten entdeckte Erythrit, C8 H10 O8, ein in voluminösen Prismen krystallisirender, in Wasser und Weingeist löslicher Körper von schwach süsslichem Geschmack, von Berthelot als vieratomiger Alkohol aufgefasst und zwischen den dreiatomigen Alkohol, Glycerin und den sechsatomigen Mannit gestellt wird.

Lorin hat nun durch Behandlung von 85 g. Erythrit mit 2400 g. entwässerter Oxalsäure 1120 g. Ameisensäure erhalten, welche 88 Procent wasserfreie Säure enthielt. Wird diese noch einmal über entwässerter Oxalsäure destillirt, so gewinnt man direct krystallisirte Ameisensäure. (Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 272.). Dr. G. V.

# Aethylidenoxychlorid.

G. Roth erhielt durch Einwirkung von Chlor auf Aethylidenoxychlorid bei directem Sonnenlicht in grossen Glasballons Krystallnadeln, die sehr leicht sublimiren, in Aether löslich sind und einen angenehmen, campherartigen Geruch haben. Sie entsprechen der Formel C<sup>4</sup> H<sup>2</sup> Cl<sup>8</sup> O und lassen sich demnach als dem Perchloräther nahestehender achtfach gechlorter Aether betrachten. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII. 1017.).

#### Chlorbromessigsäure.

C. O. Cech und A. Steiner liessen bei 160° im zugeschmolzenen Rohre gleiche Molecüle Brom und Monochloressigsäure auf einander wirken. Aus dem Reactionsproduct wurde eine bei 201° constant siedende Flüssigkeit fractionirt, die sich als Monochlormonobromessigsäure erwies C²H²ClBrO². Die Säure hat einen stechenden Geruch und übt auf die Epidermis eine zerstörende Wirkung aus. Ihre Salze sind in H²O leicht löslich. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1174.).

# Einwirkung von Kaliumeyanat auf Chloralhydrat.

Werden, nach O. Wallach, conc. wässrige Lösungen von Kaliumcyanat und Chloralhydrat im Verhältnisse der Moleculargewichte gemischt, so scheiden sich unter Kohlensäureentwicklung kleine, weisse Krystallflitter aus, die in Wasser, Aether und Alkohol schwer löslich sind. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung C<sup>4</sup> H<sup>2</sup> Cl<sup>2</sup> N<sup>2</sup> O<sup>2</sup>. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1327.).

# Grove's Methode der Darstellung von Aethylchlorid und seinen Homologen.

Die Grove'sche Methode (Ann. Ch. u. Ph. 174. 372) eignet sich nach C. Schorlemmer leider nicht zur Gewinnung der höheren Homologen des Methyl- und Aethylchlorids. Gelegentlich eines Versuches mit primären Heptylalkohol bemerkte man, dass das Zinkchlorid den Alkohol in Wasser und Heptylen zerlegt hatte, während daneben eine Menge Chlorides von höchst ungewissem Siedepunkt gebildet war. So verhielt sich auch Amylalkohol, der mit Salzsäure allein behandelt schon nach der ersten Rectification ein constant siedendes Product lieferte. Nach Schorlemmer bilden sich die Chloride in der Reaction von Grove nach zwei Weisen:

1) durch Einwirkung der Salzsäure auf Alkohol direct, sodann
2) wird ein Olefin gebildet, welches im Entstehungszustande sich mit Salzsäure vereinigt. (Ann. Chem. u. Pharm. 177. 2, 3. 301.).

# Prüfung des Salmiakgeist's auf Theerstoffe.

Nach Kupferschläger wird in dem käuflichen meist den Leuchtgasfabriken entstammenden Salmiakgeist ein Gehalt an Theerstoffen, vorab an Anilin und Toluidin am sichersten und einfachsten an der johannisbeerrothen Färbung erkannt, welche entsteht, wenn solcher Salmiakgeist langsam auf einige Cubiccentimeter Salpetersäure gegossen wird, welche man mit einem Viertel ihres Volums Wasser verdünnt und in einen Reagircylinder gebracht hat. (Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Série. Tome XXII. pag. 104. Août 1875.). Dr. G. V.

# Um haltbare Lösungen der Alkaloïde zu machen

empfiehlt Patrouillard das dest. Wasser der spiraea ulmaria. Wie bekannt entwickeln sich in den, mit Aq. dest. bereiteten Lösungen des Morphiums etc. nach einiger Zeit gewisse Algen und Pilze, welche die therapeutische Wirkung derselben beeinträchtigen. — Die in dem Aq. spir. ulmar. enthaltene salicylige Säure soll die Haltbarkeit bedingen. (Répert. de Pharmacie. 19. Oct. 1875. p. 578.). Bl.

# Lösungen von Alkaloïden,

Morphin, Aconitin etc. in Oelen, wie sie zuweilen zum äusserlichen Gebrauch verordnet werden, lassen sich leicht durch concentrirte Essigsäure vermitteln, welche u. A. mit Mandelund Terpenthinöl klar mischbar ist. (The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 272. Septhr. 1875. p. 201.).

Wp.

# Chemische Untersuchung der Bancoulnuss.

Corenwinder untersuchte diesen Saamen, welchen ein Baum — Euphorbiacee —, den man gewöhnlich Aleurites triloba nennt, trägt. Auf den Moluccischen Inseln, Ceylon etc., ebenso in den Wäldern von Cochinchina, Neucaledonien, Taheiti etc., kommen 2—3 Sorten vor und sind dort sehr gemein.

Die reife Frucht fällt von selbst ab. Sie besteht aus einer sehr harten holzigen Schaale und einem öligen Kern, welcher nur 33 % der ganzen Frucht ausmacht. Die

Analyse des Kerns gab folgende Zusammensetzung:

Wasser	5,000
Oel	62,175
Stickstoffhaltige } Stoffe	22,653
Stickstofffreie } Stolle	6,827
Mineralstoffe	3,345
	100.000

ausserdem enthält derselbe im gesunden Zustande an  $3,625\,{}^{0}/_{0}$  freien Stickstoff.

Die Mineralstoffe bestanden aus:

Kali Magnesia Phosphorsäure	0,577 0,022 0,479	in Wasser löslich,
78.00	1,078	
Magnesia	0,484	. •
Kalk	0,437	unlösliche Salze.
Kieselsäure	0,155	
Phosphorsäure	1,191	<u> </u>
	2,267.	

Das ausgepresste Oel hat abführende Wirkung und der Presskuchen wird ein ausgezeichneter Dünger sein. (Répertoir de Pharmacie. No. 17. Septembre 1875. p. 515.). Bl.

# Die Orthographie von Asa foetida.

Die Verdoppelung eines Buchstaben scheint nicht viel zu bedeuten, gewinnt jedoch an Bedeutung, wenn man sie vom philosophischen und philologischen Standpunkte aus betrachtet. Die lateinische Sprache ist allgemein für ärztliche Verordnungen angenommen, sie würde in ihrem Werthe als allgemeine wissenschaftliche Sprache verlieren, wenn es jedem Volke und jedem Einzelnen freistünde, die Orthographie beliebig zu ändern.

Solche Differenzen in der Schreibweise zeigen sich nach A. W. Miller namentlich bei dem Worte Asa foetida, dem stercus diaboli der Neuzeit, dem cibus deorum der Alten. Ein Schein der Berechtigung für ss ist durch die Schreibweise der Britischen und der Vereinigten Staaten Pharmacopöen gegeben; andererseits schreiben die Pharmacopoea Germanica und viele Autoritäten das Wort mit s. Da die Deutschen nun in philologischen Kenntnissen alle andere Nationen überragen, und da die Deutsche Pharmacopöe unter unmittelbarer höchster Sanction redigirt ist, so müssen wohl gewichtige Gründe für ihre Orthographie vorhanden sein.

Nach der Angabe von Murray ist das Wort Asa foetida durch die Mönche der Schule von Salerno im Mittelalter eingeführt worden. Griechische und römische Autoren haben das Wort nicht, man muss deshalb auf den Ursprung des Worts zurückgehen.

Mit Asa hat man seit langer Zeit zwei verschiedene Droguen bezeichnet: Asa dulcis (Benzoë) und Asa foetida. Erstere scheint immer nur mit s geschrieben zu sein, während bei der zweiten s und ss vorkommt, wahrscheinlich weil der Name Asa dulcis obsolet wurde, ehe der Name Assa in Aufnahme kam.

Nach Angabe der grössten Etymologisten hat Asa einen vierfachen Ursprung. Zunächst von dem lateinischen laser oder lasar, der Saft von Laserpitium. Es war dies bei den alten Römern ein renommirtes Heilmittel und kommt auch vor als Laser cyrenaicum oder Succus cyrenaicus und Silphium. Laser soll mit Asa foetida identisch gewesen sein, das ist aber sehr unwahrscheinlich, da Theophrastus, Aristophanes und Dioscorides ihm einen süssen und angenehmen Geruch geben. Diese Ableitung geben Worcester, Muspratt u. a. Das Wort Laser ist, wie einige von Flückiger angeführte Autoren angeben, vom griechischen oilogio abgeleitet: silphí, sirphí, sirpe, lac serpitium, laser

pitium. Die Zwischenform sirpe kommt bei Plautus B. C. 184 vor. Francis Gouldman (Dictionary, Cambridge 1674) sagt: Laser est decurtatum ex Laserpitio. Laser herba cujus succus primum dict. Lactir, quoniam manat in modum lactis. Sehr spitzfindig definirt derselbe weiter: Es ist dies die ekelhafte Flüssigkeit, die aus dem stinkenden Laserpitium austritt und von den Apothekern Asa foetida genannt wird.

Die zweite Ableitung ist von dem Wurzelwort asa, das in mehreren orientalischen Sprachen vorkommt; so persisch aza, Mastix; arabisch isà, Heilmittel; hebräisch und arabisch asa, heilend, curirend, auch als Substantiv für Arzt. Webster, Hager, Dorvault, das pariser medicinische Wörterbuch u. a. ziehen diese Ableitung den andern vor. Der Philologe J. Thomas hat diesen Gegenstand genauer untersucht und schliesst, dass die Etymologie vom arabischen wi asâ die wahrscheinliche, und dass die Ableitung von Laser zu weit hergeholt sei. Es gewinnt dies an Wahrscheinlichkeit, da die Schule von Salerno ihr Wissen von den arabischen Aerzten herleitet. Die Schriften von Rhazes und Avenrois führen Asa foetida an, und Avicenna erwähnt die süsse und die stinkende Asa.

Eine dritte Etymologie giebt Flückiger in seiner "Pharmacognosie des Pflanzenreichs, Berlin 1867." Nach ihm scheinen unser Asa und das chinesische awei von anguzeb oder ungoozeb herzukommen. Es ist dies der persische Name für die Stammpflanze der Drogue. Zu beachten ist, dass beide Wörter auch nur einen Zischlauter enthalten.

Die vierte und letzte aufzufindende Ableitung, die nur Chamber's Encyclopädie anführt, ist vom persischen ΔεΞ, das "Stab" bedeutet. Es ist dies synonym mit dem griechischen νάοθηξ und dem lateinischen ferula, die auf den aufrechten Stamm der Pflanze deuten. Darauf bezüglich ist auch der gegenwärtige Name im Aral-Caspischen Territorium "stinkendes Rohr (Keurök-Kurai)." Chamber und nach ihm James Donald schreiben jedoch Assa. In Duncan Forbes' persischer Grammatik und in Catafago's arabischem Wörterbuch dagegen wird das Wort Asa geschrieben, im Arabischen mit einem gewissen Gutturalton auf dem ersten Vokal.

Wenn nun auch in England die Schreibweise variirt, so bevorzugt doch die Mehrzahl die mit s. Das deutsche "Asand" und ebenso im Spanischen, Russischen und Portugiesischen Asa haben nur s. In Frankreich sind beide Schreibweisen gebräuchlich. Die Edinburger Pharmacopöe 1805

nahm Assa an. Der in der Bibel für zwei verschiedene Personen vorkommende Name Non wird von Josephus, der Septuaginta und dem alexandrinischen Codex mit Aoá, Aoávos, Όσσά und Άσσά wiedergegeben.

Für die Schreibweise Asa spricht die Ableitung von dem lateinischen Laser, dem semitischen âsâ; in den meisten Sprachen wird so geschrieben, selbst in denen, die Assa vorziehen, bleiben die besten Schriftsteller bei einem s. -Für Assa spricht nur das oben angeführte Wort von Chamber. Das persische Wort, das "Stab" bedeutet, als Stamm anzunehmen, ist nach Kämpfer unzulässig, der die persische Sprache genau kannte und ausdrücklich angiebt, den Ürsprung des Worts Asa foetida nicht zu kennen. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 49. seq.).

#### Falsche Sumbulwurzel.

Nicht blos das Ammoniakgummi von Dorema Armeniacum, sondern auch die Wurzel dieser Pflanze wird von Persien aus nach Bombay verschifft. Letztere wird hier Bai genannt und als Rauchwerk in den Tempeln verwendet. Sie ist am Kopfe bis 3 Zoll im Durchmesser, meist gablig, die Rinde derselben dünn und papierartig, die Wurzel selbst dicht und zeigt einen Harzring. Im Alter bekommt sie jedoch eine lose, schwammige Textur. In solchem Zustande und mit Moschustinctur parfümirt stellt sie die falsche Sumbulwurzel von Bombay dar, die sich früher auch schon auf dem Europäischen Markte gezeigt. (The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. No. 278. Oct. 75. p. 321.).

#### Das Aloïn der Barbados-Aloë

untersuchte Ernst Schmidt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren des Rohproductes aus Alkohol wurde das Aloïn in Gestalt von schön ausgebildeten, gelben, nadelförmigen Krystallen erhalten, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Es enthält Krystallwasser, welches es beim Trocknen bei 100° völlig verliert und dann die Formel  $\mathbb{C}^{15}$   $\mathbb{H}^{16}$   $\mathbb{O}^7$  hat, also mit dem Aloïn der Soccotrina-Aloë übereinstimmt. Bringt man Aloïn in wässriger Lösung mit Bromwasser im Ueberschuss zusammen, so erhält man einen

gelben Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol schön ausgebildete, gelbe Nadeln liefert, die hauptsächlich aus Tribromaloïn  $C^{15}$   $H^{13}$   $Br^3$   $O^7$  neben geringen Mengen bromärmerer Substanzen bestehen. Bei der Einwirkung von  $HNO^3$  auf Aloïn bilden sich, wie bereits Tilden gefunden hat, Pikrinsäure, Chrysaminsäure und Oxalsäure. Der bei Einwirkung von Zinkstaub auf Aloïn in der Hitze erhaltene Kohlenwasserstoff besteht im Wesentlichen aus Methylanthracen. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1275.).

# Die krystallinischen Körper der verschiedenen Aloësorten.

Aus neuen Versuchen über Barbaloin, Zanaloin, Socaloin und Nataloin (aus Barbadoes, Zanzebar, Socotrina und Natal-Aloë) zieht Tilden den Schluss, dass Barbaloïn und Zanaloïn im wässerfreien Zustande isomerisch sind. Sie unterscheiden sich sonst auch nicht wesentlich. Zanaloïn ist etwas blasser und ein wenig löslicher als Barbaloïn und während letzteres mit Salpetersäure sich sofort roth und bald darauf orangegelb färbt, entwickelt Zanaloin erst beim Erwärmen mit der Säure ein intensives Orangeroth. Beide geben bei längerer Einwirkung der Salpetersäure Chrysamminsäure. Socaloïn ist sehr wahrscheinlich mit dem Zanaloïn identisch. dagegen unterscheidet sich Nataloïn von allen wesentlich dadurch, dass es keine Chrysamminsäure giebt und weniger löslich ist. Tilden tritt der Meinung Rochleders nicht bei, dass die verschiedenen Aloïne eine Reihe homologer Körper bilden. (The Pharmac. Journ. and. Transact. Third. Ser. No. 272. Septbr. 1875. p. 209.).  $W_{v}$ .

# Chemische Untersuchung des Mahagoniholzes.

Latour und Cazeneuve behandelten Mahagonispäne mit wasser- und alkoholfreiem Aether bei niederer Temperatur, zogen den Aether ab, lösten den Rückstand in kochendem dest. Wasser, um das wenige Fett zu trennen und liessen krystallisiren. Es waren nadelförmige Kryställehen, welche im letzteren Raum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Eigenschaften derselben waren dem Catechin gleich.

Dasselbe Holz wurde dann mit kaltem Wasser behandelt und ein rothbraunes Extract erhalten, welches sehr sauer und adstringirend war. Es enthält etwas Cate-chin, einen gelben Farbstoff und eine der Catechugerbsäure analoge Säure.

Der alkoholische Auszug desselben Holzes gab noch ein sehr rothgefärbtes und saures Product, welches sich in kohlens. Alkalien carmoisinroth löste. Seine Eigenschaften nähern sich der Rubrythrinsäure und dem Chinaroth.

Mit kochendem Wasser direct ausgezogen, erhielten Verf. 12 % Extract, welches in kaltem Wasser wiedergelöst 5,8 % gab.

Durch directe Maceration mit kaltem Wasser wurde 6,5 % eines trocknen, in Wasser sehr löslichen Extracts er-

halten.

Mit 850 Alkohol im Verdrängungsapparat ausgezogen, wurde ein sehr verschieden gefärbtes und ein an Catechin sehr reiches Extract erhalten.

Das wässrige Extract enthält also Catechugerbsäure, noch nicht näher bestimmte Farbstoffe (sie erleiden durch Eindampfen eine Veränderung) und Catechin, demnach dieselben Stoffe, welche das aus der acacia catechu, areca catechu bereitete Extract enthält.

Aus der Elementaranalyse dieses Catechin wurde seine Formel C<sup>20</sup> H<sup>20</sup> O<sup>9</sup> berechnet, welche mit der von Zwenger angegebenen bis auf H<sup>2</sup>O übereinstimmt. Durch trockne Destillation derselben wurde Oxyphensäure oder Brenzcatechin erhalten.

Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Catechins wurde bei 216-217° gefunden.

Nach diesen Untersuchungen könnten die Mahagoniabfälle zur Bereitung eines Extractes dienen, welches dem Catechuextract gleich stehen würde. (Répert. de Pharmacie. No. 14. Juillet 1875. p. 419.).

#### Einfluss lebender Pflanzenwurzeln auf die Fäulniss.

Gegen das Project, das den unterirdischen Kanälen entströmende und Auswurfstoffe aller Art mit sich führende Abwasser durch Leitung auf einige tausend Hektaren in der Nähe befindlicher Gemüsegärten für die Gesundheit unschädlich und zugleich nutzbringend zu machen, hatten sich seiner Zeit gewichtige hygienische Bedenken erhoben, da man

befürchtete, diese Rieselfelder möchten zu Infectionsherden von Typhen und Sumpffiebern für die nächstliegenden Ortschaften werden. Inzwischen sind diese Besorgnisse durch die gegentheilige Erfahrung beseitigt worden und man hat sich so auf rein empirischem Wege von der desinficirenden Wirksamkeit vegetativer Lebensthätigkeit überzeugt. Jeannel hat diese Beobachtung durch das wissenschaftliche Experiment ergänzt und dabei gefunden, dass allerdings die Wurzeln lebender Pflanzen die Fäulniss im Wasser suspendirter organischer Materien aufzuhalten vermögen. Sie scheinen hierbei als Sauerstoffquellen zu functioniren, weil unter dem Einflusse ihrer Thätigkeit die Bacterien und Monaden, d. h. die unter Luftabschluss sich entwickelnden Fermentzellen der Fäulniss verschwinden und an ihre Stelle sogenannte Aërobien treten, d. h. Infusorien, welche in relativ gesundem Wasser unter Verbrauch atmosphärischen Sauerstoffs leben. direkte Versuch hat somit die allgemeine Ansicht bestätigt, welche den Pflanzen die Eigenschaft zuerkennt, einen mit fauligen thierischen Stoffen imprägnirten Boden wieder für die Gesundheit der Anwohner unschädlich zu machen. Was jedoch die behauptete Unschädlichkeit der Ueberrieselungsmethode anbelangt, so bringen seit einigen Wochen unsere Zeitungen die Nachricht, dass allerdings in den bei den Ueberrieselungsfeldern um Paris gelegenen Ortschaften Sumpffieber und Typhen aufzutreten beginnen. Auch dürfte die Frage erlaubt sein, was denn während des monatelangen winterlichen Stillstands der Vegetation aus jenen fauligen Stoffen werden soll. Die bei Danzig gemachten Erfahrungen lauten ja auch ungünstig genug. (Annal. de Chim. et de Phys. 5. serie, A. V. pag. 571. Août 1875. Dr. G. V.

#### Ditarinde.

Dita ist in der Sprache der Eingeborenen der Philippinen der Name für die Rinde der Echites scholaris L. oder Alstonia scholaris R. Brown-Fam. der Apocyneen. Ihre medicinale, speciell antifebrile Wirkung ist schon lange bekannt. Gruppe und Hild wein gewannen eirea 2 Theile eines dunkelgrünen, äusserst hygroscopischen Körpers — ihr sogen. Ditain, indem sie nach Maassgabe der Chininbereitung verfuhren. v. Gorup-Besanez schied aus diesem Product eine mit allen wesentlichen Eigenschaften eines Alkaloïds begabte Verbindung ab, deren nähere Prüfung er indessen wegen zu geringer

Ausbeute unterliess. J. Jobst und O. Hesse gingen bei ihrer Untersuchung — deren wichtigste Resultate hier folgen — von der Rinde selbst aus.

Der durch kochenden Alkohol erhaltene dunkelgelbe Auszug, mit Wasser versetzt und destillirt, hinterlässt eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher nach einander durch Bleizucker, Bleiessig, und nach erneuter Ansäuerung durch Phosphorwolframsäure Niederschläge erhalten werden. Der erste Niederschlag giebt nach Zerlegung durch H<sup>2</sup> S eine ölige, und eine krystallisabele Säure, die nicht näher untersucht wurden. Der reichlichere Niederschlag — durch Bleiessig erhalten — ergab beim Zerlegen harzige Producte, die eine nähere Untersuchung misslich erscheinen liessen.

Hingegen enthielt der dritte Niederschlag ein, nach geeigneter Behandlung, durch Aether zu entziehendes Alkaloïd, von den Verfassern Ditamin genannt; davon wurden etwa 0,02 % der Rinde gewonnen. Leider wurden die Verfasser durch einen Unfall um den grösseren Theil der Ausbeute gebracht und somit an der näheren Untersuchung verhindert. Nach ihren Angaben bläut Ditamin rothes Lackmuspapier und giebt äusserst bitter schmeckende Salze, das Chlorhydrat ist krystallinisch u. s. w. An Petroläther werden von der Rinde folgende, gut characterisirte Verbindungen abgegeben: Echikantschin (C<sup>5</sup> H<sup>8</sup>)<sup>5</sup> O<sup>2</sup>, Echicerin (C<sup>5</sup> H<sup>8</sup>)<sup>6</sup> O<sup>2</sup>, Echiretin (C<sup>5</sup>H<sup>8</sup>)<sup>7</sup>O<sup>2</sup>, ferner Echitin C<sup>32</sup>H<sup>52</sup>O<sup>2</sup> und Echiteïn C<sup>42</sup>H<sup>70</sup>O<sup>2</sup>. Dieselben werden vom Petroläther zunächst als ein fettiges Harz zurückgelassen. Wir verweisen im Uebrigen auf die Abhandlung selbst und begnügen uns den scheinbar gerechtfertigten Schlusssatz wiederzugeben "nach Alledem glauben wir, dass die Ditarinde als Material zur Darstellung grösserer Mengen gut characterisirter Alkaloïdsalze keine Zukunft haben wird und deren antifebrile Wirkung, wenn sie sich überhaupt bestätigt, schwerlich ihrem so äusserst geringen Gehalt an Alkaloïd zukommen dürfte." (Ann. Ch. u. Ph. 178. 1. 49.). C. E.

# Untersuchungen über die pharmacologisch wirksamen Bestandtheile des Digitalis purpurea L.

Prof. Schmiedeberg hat mit reichen ihn zur Verfügung gestellten Mitteln und ebensogrossem Fleisse diese Fragen aufs Neue in Angriff genommen und um einen mächtigen Schritt gefördert. Aus käuflichen, in dem vormals

- P. Wöhrlin'schen Geschäfte in Strassburg aus Saamen dargestellten Digitalin, sowie aus Präparaten anderer Fabriken, hat derselbe eine Reihe gut characterisirter Substanzen abgeschieden und endlich den interessantesten derselben, das Digitoxin, aus den Digitalisblättern selbst gewonnen. Diese Arbeit führt folgende vier Stoffe nebst einigen ihrer Zersetzungsproducte vor, nemlich:
- I. Digitonin, einen amorphen, dem Saponin sehr ähnlichen, in Wasser, nicht in kaltem absolutem Alkohol, nicht in Aether, Benzol oder Chloroform löslichen Körper. Als Spaltungsproducte gehen aus demselben hervor:
- I<sup>a</sup>. Das Digitoresin, I<sup>b</sup> das Digitonein, I<sup>c</sup> das Digitogenin, I<sup>d</sup> das Paradigitogenin.
- II. Digitalin, in kugeligen, doch nicht krystallinischen Wärzchen, löslich inkochendem, nicht in kaltem Wasser, sehr wenigin Aether oder Chloroform, aber leicht löslich in Alkohol und chloroformhaltigem Alkohol, sowie in verdünnter Essigsäure. Als Spaltungsproduct lieferte dasselbe II a das Digitaliresin, welches selbst wieder weiter gespalten werden kann.
- III. Digitalein. Nur als gelbliche mit Wasser schäumende Lösungen gebende Masse erhalten, die auch in Chloroform etwas löslich ist und durch Kochen mit verdünnten Säuren ausser Zucker, wie es scheint, Digitaliresin auftreten lässt.
- IV. Digitoxin, ist in Wasser und Benzol ganz unlöslich, wenig löslich in Aether, reichlich, jedoch langsam in Chloroform, leicht in absolutem Alkohol, besonders leicht in erwärmtem. Dasselbe ist kein Glycosid und der einzige gut krystallisirte direct aus Digitalis erhaltene Stoff, der als Zersetzungsproduct IV a das in Aether leicht lösliche Toxiresin liefert.

Als Material zur Gewinnung von I, II u. III diente Wöhrlin'sches Digitalin, was durch 50 % Alkohol aus Saamen gewonnen wird. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Vacuum wird die Flüssigkeit mit Bleizucker gereinigt, dann mit Gerbsäure gefällt und der Niederschlag durch ZnO zersetzt.

#### I. Digitonin.

Das rohe Digitalin wird mit absolutem Alkohol angerieben und in einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen von Alkohol und Chloroform gelöst, was jedoch nicht vollständig geschieht. Auf Aetherzusatz lässt das Filtrat Digitonin fallen,

welches in warmen Alkohol gelöst mit Thierkohle entfärbt, wieder durch Aether gefällt und endlich neben Schwefelsäure getrocknet wird. Oder das Digitalin wird in möglichst wenig Wasser gelöst, warm mit gesättigtem Barytwasser gemischt, der feinvertheilte Niederschlag mit CO<sup>2</sup> zerlegt, die wässrige Digitoninlösung vorsichtig concentrirt, mit Alkohol verdünnt und mit wenig Aether versetzt, um zunächst unreines Digitonin zu fällen. Die so gereinigte Flüssigkeit liefert auf erneuten Aetherzusatz reineres Digitonin, welches durch wiederholtes Fällen mit Aether aus der alköholischen Lösung gereinigt wird. Die wässrige Lösung schäumt sehr stark wie die von Saponin. Die Formel ist C<sup>31</sup> H<sup>52</sup> O<sup>17</sup>. Es unterscheidet sich von Saponin durch die schöne granatrothe Färbung, die es beim Kochen mit mässig verdünnter SO<sup>3</sup> annimmt.

Der unter Zuckerbildung hierbei entstehende flockige Niederschlag, noch feucht mit Aether geschüttelt, giebt an denselben Digitoresin ab und lässt Digitonein zurück. Ersteres ist in Chloroform und Alkohol leicht, sogar auch in HO etwas löslich; der Letztere erfordert zur Lösung kochenden Alkohol oder Chloroform-Alkohol. Auf Aetherzusatz scheidet es sich in kleinen nicht krystallinischen Körnern ab. Digitoresin und Digitonein werden bei sorgfältiger Darstellung weiss erhalten, färben sich beim Erwärmen mit HCl oder SO<sup>3</sup>, wobei Zuckerbildung unter Abspalten noch nicht untersuchter Körper eintritt. Die so erhaltenen Flocken geben mit concentrirter SO<sup>3</sup> eine braune, im auffallenden Lichte prächtig grün fluorescirende Lösung.

Wird Digitonein oder Digitonin in weingeistiger Lösung 24 Stunden lang mit verdünnter HCl oder SO³ gekocht, der Alkohol verjagt, der gelbe Rückstand mit HO gewaschen und in heissem Alkohol gelöst, so schiessen lange, nach dem Umkrystallisiren farblose Nadeln von Digitogenin ab, die reichlich in Chloroform, wenig in Aether löslich sind. Ihre farblose Lösung wird mit concentr. SO³ beim Erwärmen gelb, dann braun und zeigt im Sonnenlicht denselben schönen Schiller, wie die andern Zersetzungsproducte.

In Digitoninlösungen, die monatelang gegohren hatten, hatte sich ein starker Niederschlag gebildet, welcher an Chloroform das krystallisirbare Paradigitogenin abgab, welches sich von dem Digitogenin durch die rothbraune Farbe, die es mit concentr. SO<sup>3</sup> schon in der Kälte annimmt, unterscheidet. Das rohe Digitalin mit Wasser auf 210 bis 220° erhitzt, liefert dasselbe sicher.

#### II. Digitalin.

Die Lösung des käuflichen Digitalins in einem Gemisch von 1 Vol. Aether und 3 Vol. Alkohol wird wiederholt mit geringen Mengen HO geschüttelt, welches Digitalin und Digitalen aufnimmt. Das Filtrat wird nach Verdunsten des Aethers mit HO versetzt und daraus durch Verdunsten bei gelinder Wärme das Digitalin als flockig-gallertartige weisse oder gelbliche Masse erhalten. Der oft noch anhängende gelbe Farbstoff lässt sich durch schwach alkalisches Wasser entfernen. Nach Zusatz einer Säure lässt sich derselbe aus ätherischer Lösung in rothgelben Krystallen erhalten, welche jedenfalls Chrysophon sind.

Das Digitalin wird mit wenig Chloroform gewaschen und in warmen wässrigen Alkohol gelöst, wo es sich in weichen amorphen Körnchen ausscheidet. Eindampfen der Lösungen färbt das Digitalin braun, ebenso wirkt Thierkohle ungünstig auf dasselbe. Die Formel ist C<sup>5</sup> H<sup>8</sup> O<sup>2</sup>. Es ist löslich in Alkohol, Chloroform-Alkohol, verdünnter Essigsäure, wenig in Aether, Chloroform, kaum in kaltem, etwas in kochendem HO. In kalter concentr. HCl löst es sich ohne Färbung; die Wärme färbt die Lösung schön gelb oder graugelb. Die gelbe Lösung in concentr. SO<sup>3</sup> wird durch ein Körnchen Bromkalium prächtig roth; es entsteht hierbei neben Zucker ein Spaltungsproduct, das Digitaliresin. Bei energischer Einwirkung der Säure wird auch dieses Product weiter in Zucker und einen amorphen unwirksamen Körper zersetzt.

#### III. Digitaleïn

findet sich in der Mutterlauge, aus welcher sich Digitalin abgeschieden hat. Diese wird im Vacuum über SO³ zur Trockene gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und Aether zugefügt, wo sich die Flüssigkeit klärt und zunächst unreines Digitaleïn fällt. Nach dem Abgiessen und weitern Aetherzusatz fällt das reine Präparat, welches durch wiederholtes Lösen und Fällen gereinigt wird. Es ist leicht löslich in HO und schäumt wie Saponin.

# IV. Digitoxin.

Durch wiederholte längere Maceration mit HO und Pressung vollkommen erschöpftes Digitalisblätterpulver wird wiederholt mit 50 % igem Weingeist ausgezogen und mit Hülle der Centrifugalmaschine der Weingeist wiedergewonnen. Der

weingeistige Auszug wird mit Bleiessig versetzt, wobei die Flüssigkeit durch H<sup>3</sup>N neutral erhalten werden muss. Vom Niederschlage getrennt, wird der Weingeist abdestillirt, der entstehende Absatz mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und mit Chloroform ausgezogen. Die braune Masse, welche bei der Entfernung des Chloroforms hinterbleibt, muss durch Benzin von Farbstoff und Fett befreit, hierauf in warmem 80% igem Weingeist gelöst und mit Kohle digerirt werden. Nach dem Concentriren der Lösung schiesst das Digitoxin meist gelblich oder röthlich gefärbt an und wird durch Waschen mit Sodalösung und durch Umkrystallisiren gereinigt. Es bildet farblose Nadeln oder Tafeln, die selbst in kochendem HO, in Benzol oder Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Wenig löslich in Aether, reichlicher in Chloroform, leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen schmecken bitter. Die Formel ist C<sup>21</sup>H<sup>33</sup>O<sup>7</sup>.

Mit concentrirter HCl färbt es sich wie das Digitalin; in weingeistiger Lösung mit sehr verdünnten Säuren gekocht, liefert es ohne Zuckerbildung Toxiresin, einen unkrystallisirbaren, gelblichen, in Aether leicht löslichen Körper, der auch bei 240° im schmelzenden Digitoxin aufzutreten scheint. (Archiv für exper. Pathologie u. Pharmacol. III (1874), 16 - 43. Neues Repertor. v. Buchner. Bd. XXIV. 1875. pag. 89.).

# Ilex Cassine.

Die Blätter des an den Küsten der Südstaaten Nordamerikas wildwachsenden Strauches werden unter dem Namen Yaupon, vermengt mit den Blättern von J. ramitoria und J. dahoon, von den Indianern zur Bereitung ihres berüchtigten "schwarzen Tranks" verwendet und wird dieser als Arznei, besonders aber als ein brechenerregender Trank genossen, um vor Beginn eines Raubzugs ihren Magen gehörig zu reinigen und zu den erwartenden copiösen Genüssen vorzubereiten.

M. Smith hat die Blätter von Ilex Cassine untersucht und als wirksame Bestandtheile derselben ätherisches Oel. Coffeïn und Gerbsäure gefunden und vergleichsweise den Gehalt von Ilex, Maté, schwarzem Thee, grünem Thee und Caffee wie folgt nebeneinander gestellt.

	Ilex Cussine,	Maté oder Paraguay Thee. Stenhouse	Thee im Mittel.	Grüner Thee im Mittel. Mulder.	Grüner Thee. Peligot.	Caffee Payen,
Aetherisches Oel	0,01		0,63	0,88	0,50	0,003
Coffein	0,12	0,13	0,56	0,52	6,00	1,00
Tannin	2,41		2,04	17,68	14,00	10,00

(Pharmaceut. Post. VII. Jahrg. No. 24. p. 388.) C. Sch.

# Aspidium marginale, Willd.

wurde von James Lemon Patterson untersucht. Die Behandlung mit Aether von 0,750 ergab das Oelharz, eine dicke, ölige, dunkelgrüne Flüssigkeit von ekelhaftem etwas scharfem Geschmack. Nach einiger Zeit setzte sich ein Harz ab, das durch Alkohol von 0,850 getrennt wurde. Es war röthlichbraun, wurde an der Luft dunkler, härter und bröcklich; schmelzbar; mit etwas aromatischem Geruch und bitterem Geschmack; leicht löslich in Aether, Alkohol, Terpenthinöl, Ammoniak, Kali und kohlensaurem Kali; schwerer als Wasser. Die alkoholische Lösung war sauer, das Harz ist also ähnlich dem von Luck in Aspidium Filix mas entdeckten.

Nach einigen Wochen schied das ätherische Extract gelbe Krystalle ab, welche nach einem Reinigungsprocesse kleinkörnig und schwachgelb waren und beim Erhitzen eine ölige, nach Buttersäure riechende Substanz gaben. Sie brannten auf Platinblech mit heller Flamme mit Hinterlassung einer glänzenden Kohle. Mit Ammoniak nahmen sie schnell eine dunkle braungelbe Farbe an. Sie gaben alle von Luck angeführten Reactionen, sind also wohl mit der Filixsäure identisch.

Die mit Alkohol behandelten Rhizomreste ergaben Krystalle von Rohrzucker, Glucose, Gerbsäure. Durch Behandlung mit kaltem Wasser wurden erhalten Eiweiss und Gummi; mit siedendem Wasser eine Substanz, die wahrscheinlich Pectin war, und Stärke. (American Journal of Pharmacy. Vol. XLVII. 4.Ser. Vol. V. 1875. pag. 292 seq.). R.

# Ueber einige orientalische Pflanzen und Pflanzenproducte

giebt Landerer Bemerkungen.

Erigeron viscosum ist eine der häufigsten Pflanzen in Griechenland, wo sie psyllochorton oder Flohpflanze genannt wird. Vor der Blüthe ist sie sehr schleimig, und wird in die Betten gelegt, wo die Flöhe an ihr kleben bleiben. Der Rauch der brennenden Pflanze hat auf Moskitos (Culex pipions) dieselbe Wirkung wie Räucherungen mit kaukasischem Insectenpulver. Dieses soll aus den Blüthen von Pyrethrum roseum und carneum bestehen, wird aber in Griechenland oft verfälscht mit Anthemis cotula, Chrysanthemum segetum, Matricaria parthenium und anderen Pflanzen. Erigeron viscosum dient auch zur Bereitung aromatischer Bäder in verschiedenen Krankheiten der Harnblase.

Sideritis und Salvia. Sideritis theaezans, hirsuta und andere Species, die in Macedonien, Thessalien und am Athos gesammelt werden, haben grossen Ruf und bilden einen Exportartikel nach Odessa. Tausende von Personen trinken an Stelle des Thee's die Aufgüsse dieser Pflanzen mit einem Rumzusatz. In alten Zeiten hiess die Pflanze Sideritis achillea und diente nach Plinius zum Heilen von Wunden. - Vielfach benutzt wird auch Salvia pomifera unter dem Namen Faskomylea. Schon der Name Salvia (salvo ob sanitatem salutem) deutet eine nützliche Pflanze an; die hier genannte Species soll Krebs curiren und wird in warmem Aufgusse gegen Erkältungen angewandt. Durch den Stich eines Insects entstehen an der Pflanze apfelähnliche Auswüchse, daher der Name pomifera. Diese saftigen Auswüchse geben mit Honig und Weinmost gekocht eine Latwerge, die von der ärmeren Bevölkerung gebraucht wird.

Die Einsammlung von Labdanum. Labdanum oder ladanum ist die harzige Ausschwitzung verschiedener Cistusarten, wie Cistus creticus, labdaniferus und villosus, der Name stammt vom Persischen ladan (aus der Pflanze ausschwitzendes Harz). Zur Einsammlung dient ein Instrument, labdanisterion, mit welchem das Harz abgekratzt wird. Eine geringere Sorte wird durch Auskochen der Wolle und Haare der Schafe und Ziegen gewonnen, welche die Gebüsche auf der Weide durchstrichen haben. Diese Sorte wird labdanum e barba genannt und beim Schmelzen oft mit Olibanum, Mastix und anderen Harzen verfälscht.

Hibiscus esculentus, von den Türken Mpämiis genannt, wird in jedem Garten cultivirt; die Frucht ist eine der geschätztesten im Orient und wird in Wasser gekocht zu Fleisch und andern Speisen genossen. Auf Fäden gezogen und getrocknet wird sie für den Winter aufbewahrt. Sie ist ein zuträgliches, leicht verdauliches Nahrungsmittel.

Melongena ist die Frucht von Solanum melongena und wird wie die vorige verwandt. Sie ist nahrhaft, wird mit Weinmost zubereitet auf Brod gestrichen, auch zu Fleisch und andern Speisen genossen. In Streifen geschnitten und getrocknet kann sie während des Winters erhalten werden.

Sesamum orientale. Die Saamen dienen in orientalischen Ländern viel zum Aromatisiren des Kirchenbrodes und zur Darstellung der chalba, der Fastenspeise der Orientalen. Diese besteht aus den feingepulverten Saamen, ge-

mischt mit Honig oder Zucker.

Rachat lukumia ist der Name einiger orientalischen Confituren, die bei sorgfältigerer Bereitung auch nach andern Ländern exportirt werden könnten, denn sie sind Brustmittel und beruhigende Arzeneien. Mit Pistaziennüssen, Chocolade oder Mandeln bereitet, mit Rosen-, Citronen- oder Bergamottenöl parfümirt und roth gefärbt, sind sie ein delicates Dessert. Die Grundlage dieser Confituren bildet das einfache lukumia, deren Darstellung darin besteht, dass man aus 21/2 Kilog. Zucker und 2 Kilog. Wasser einen Syrup darstellt, diesen mit Eiweiss klärt und mit 140 g. Weizenstärke oder Arrow-root und 3 g. Citronensäure vermischt; die letztere hindert den Zucker am Krystallisiren. Ueber kleinem Feuer wird erwärmt, bis die Masse nicht mehr an den Fingern klebt, auf einer Marmorplatte wird dann die Masse ausgebreitet, mit Zucker oder Stärke bestreut und in viereckige Stücke geschnitten, die transparent und weich sind. Nach dem Essen eines jeden solchen Stückchens trinkt man ein Glas kaltes Wasser. Der Name ist türkischen Ursprungs: rachat, Ruhe, Vergnügen und lukumi, was sich leicht verschlucken lässt. (American Journal of Pharmacy. Vol. XL VII. 4. Ser. Vol. V. 1875. pag. 498 seq.).

# Fett der Strychnossaamen.

F. Meyer unterwarf die verschiedenen Vorschriften zur Darstellung des Extr. Strychni spirituosum einer genauen Prüfung und kam dabei zu der Ueberzeugung, dass das entfettete Extract als wirksamer und haltbarer allen andern Präparaten vorzuziehen sei und bereitete er dasselbe nach folgender Methode. Die gepulverten Saamen wurden mit 95 % igem Weingeist unter öfterem Umschütteln bei 65 % C. 48 Stunden digerirt, ausgepresst und der Rückstand auf dieselbe Weise mit 90 % igem Weingeist nochmals extrahirt. Die filtrirten Flüssigkeiten wurden der Destillation unterworfen, der Rückstand vollends vom Weingeist befreit mit der zweifachen Menge Wasser verdünnt einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, wodurch die vollständige Abscheidung des Fettes und Harzes gelang. Die völlig geklärte Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft und zu Pulver zerrieben.

Hierbei unterwarf Verfasser auch das Fett einer Prüfung. Er erhielt dasselbe zu diesem Zwecke rein, indem er die Strychnossaamen mit absolutem Aether vollständig extrahirte, die filtrirten Lösungen destillirte und den Rückstand nach Zusatz von HO im Wasserbade erhitzte und zum Erkalten hinstellte, wo sich das Fett vollkommen abschied. Das vom HO befreite Fett betrug 6,1 %, war von gelblicher Farbe, mit einem Stich ins Grünliche, besass den specifischen Geruch der Krähenaugen, schmeckte sehr bitter und hatte bei 25° C. eine butterartige Consistenz. Das Fett wurde nun mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt, im Wasserbade geschmolzen, eine Zeit lang fleissig gerührt und nach dem Erkalten die Flüssigkeit beseitigt. Nachdem dieses Verfahren sechsmal wiederholt worden war, war der bittere Geschmack des Fettes verschwunden; das Fett enthielt 3,2 % Alkaloïde. Nach wiederholtem Reinigen betrug der wahre Fettgehalt 5,7 %. Dasselbe hatte eine hellere Farbe und besass den characteristischen Geruch der Saamen. Auf dem Objectglase erstarrt, zeigte es unter dem Mikroskop kleine, feine durcheinander gewirrte Nadeln. Beim Tageslicht verlor es vollkommen seine Farbe, wurde ranzig, reagirte sauer, hatte das spec. Gew. = 0,9284 bei 200 C., schmolz bei 370 C. und erstarrte zwischen 35 und 36°. In kaltem Weingeist von 97 % wird wenig gelöst, in kochendem ist es schwer löslich; beim Erkalten finden Ausscheidungen statt. Kalter Aether löste es theilweise, das Ungelöste glänzt perlmutterartig, Kochen bewirkte vollständige Lösung, ebenso verhält es sich gegen Petroleumäther, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Chloroform löste es in der Kälte vollständig. Concentrirte SO3 färbte es braunroth unter Erwärmung und Entwickelung eines schwachen Geruchs nach schwefliger Säure; Wasserzusatz fällt weisse Flocken. NO5 von 1,2 spec. Gew. wirkte

nicht darauf ein, ebenso verhielt sich HCl von 1,12 und 1,2 spec. Gew. Rauchende NO<sup>5</sup> färbte das Fett dunkler, griff heftig an unter Ausstossen rother Dämpfe und machte es relativ fester. Salpetrigsäure Gas bewirkte Aufschäumen und baldiges Festwerden, was die Anwesenheit von Elaïdin beweist. Die Analyse gab die Zusammensetzung von 75,46 C., 11,565 H und 12,975 O.

Bei der eingehenderen Untersuchung stellte sich heraus, dass der Fett aus den Triglyceriden der Oel — Caprin — Capryl — Capron — Butter — Palmitin — und einer 76,89% Kohlenstoff enthaltenden und höher schmelzenden Säure, als die Stearinsäure bestand. (Pharmaceut. Zeitschr. für Russland. Jahrg. XIV. pag. 417.). C. Sch.

#### Krankheit der Malven.

In der Umgegend von Lyon ist eine Krankheit der Malvenpflanzen beobachtet worden. Die Malven jener Gegend sind von einem vegetabilischen Parasiten heimgesucht, welcher die ganz besonders schlimme Eigenschaft besitzt, Vergiftungssymptome bei jenen Personen hervorzurufen, die einen Aufguss der so inficirten Pflanzen genossen haben. Dieser Parasit ist der mikroskopische Pilz Puccinia malvaceanus, der schon früher in Chili auf Althaea officinalis beobachtet wurde. (Journal de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tom. XXII. pag. 364.). Dr. G. V.

# C. Bücherschau.

Analyse Chimique de quelques Drogues Actives et de leurs préparations pharmaceutiques par le Dr. G. Dragendorff, professeur de pharmacie à l'Université de Dorpat, traduit par le Dr. Jul. Morel, professeur etc. etc. à Gand. Gand und Leipzig, F. Clemm; Paris F. Savy. 1876.

Das an dieser Stelle bereits besprochene Werk ist wie bereits andere Arbeiten desselben Verfassers von Prof. Dr. Morel mit Geist und Verständniss ins Französische übertragen worden. In einigen der Vorrede angefügten Worten beglückwünscht der Uebersetzer den Verfasser zu diesem so sorgfältig gearbeiteten (si laborieuse) Werke, der Frucht unausgesetzter Untersuchungen vieler Jahre. Möge das Buch sich auch bei unsern westlichen Nachbarn recht viele Freunde schaffen.

Jena.

Dr. E. Geissler.

Cassa-Tagebuch. Verlag der Krüll'schen Buchhandlung in Eichstätt.

Das mit weissen Blättern sauber durchschossene Heft enthält, auf ein Jahr berechnet, jeden Tag Columnen für Datum, Baareinnahme in Recepten und Handverkauf, Conto in Recepten und Handverkauf, Gesammtumsatz. Anzahl der Recepte, bezahlte und unbezahlte; nachbezahlt im laufenden Jahr, nachbezahlt aus früheren Jahren, sodann die für die Monatsabschlüsse und die Jahreszusammenstellung geeigneten Formulare. Es wird sich zu dem angegebenen Zwecke ganz gut gebrauchen lassen.

Jena.

Dr. E. Geissler.

Sprechsaal. Organ der Porzellan-, Glas- und Thonwaaren-Industrie. Herausgeber und Redacteur Fr. Jac. Müller in Coburg. Mitredacteur Prof. Alexander Schmidt.

Diese Fachzeitung bringt in wöchentlich einer Nummer belehrende practische und theoretische Artikel für obengenannte Industrieen, ferner Abbildungen besonders ausgezeichneter kunstgewerblicher Leistungen, sowie allgemein verständig gehaltene Aufsätze über volkswirthschaftliche Themata.

Technische Correspondenz und Fragekasten behandeln alle das Fach betreffenden kleineren Angelegenheiten und geben Jedem Gelegenheit, seine Wünsche und Ansichten vernehmen zu lassen. Die Leitung des Blattes ist augenscheinlich eine gediegene und fachkundige und ist dasselbe allen Interessenten zu empfehlen.

Jena.

Dr. E. Geissler.

Manuale pharmaceuticum seu Promptuarium, quo et praecepta notatu digna pharmacopoearum variarum etc. etc. etc. Scripsit Dr. H. Hager. Volumen alterum. Adjumenta varia chemica et pharmaceutica atque subsidia ad parandas aquas minerales. Editio quarta prioribus auctior atque emendatior. Lipsiae. Sumptibus Ernesti Günther. 1876.

Die Anordnung des Materials ist in dieser neuen Auflage, welche nach dem Titel die vierte, nach der Vorrede die dritte ist, dieselbe geblieben. Das Buch enthält die zur Bereitung der künstlichen Mineralwässer nöthigen Tabellen, Formeln und dergl., Beschreibung der Chemicalien, sowie die Analysen einer grossen Anzahl Mineralquellen der ganzen Erde, besonders vollständig die von Deutschland, der Schweiz, Oesterreich Ungarn und Italien. Neu hinzugefügt ist eine Vergleichung der specifischen Gewichte der Elemente mit den Atomgewichten derselben; bei einigen Quellen, welche mittlerweile von Neuem analysirt worden sind, sind diese Analysen aufgeführt. Die früher im alten Medicinalgewicht gegebenen

Tabellen sind in Grammgewicht umgerechnet worden. Jedem, welcher sich mit der Fabrication künstlicher Mineralwässer beschäftigt, oder sich über die Zusammensetzung natürlich vorkommender unterrichten will, wird das Werk ein bequemes Hilfs- und Nachschlagebuch sein.

Jena.

Dr. E. Geissler.

Verhandlungen und Mittheilungen des Vereins für öffentliche Gesundheitspflege zu Hannover. Erstes Heft. Hannover, Schmorl & von Seefeld. 1875.

Eine Anzahl tüchtiger, fachkundiger und für das Wohl ihrer Stadt besorgter Männer behandelt hier die brennenden Tagesfragen der öffentlichen Gesundheitspflege zwar speciell auf die Verhältnisse der Stadt Hannover bezogen, jedoch mit einer Allgemeinheit und Gründlichkeit, dass diese Eigenschaften dem Werkchen auch über die Grenzen von Hannover hinaus Interesse verleihen. Die Hygieine ist eine so junge Wissenschaft, dass ihre Bedeutung leider vielfach noch nicht genügend gewürdigt wird; diese Bedeutung auch weiteren Kreisen zur Erkenntniss zu bringen, ist diese Schrift so geeignet, dass sie dafür nicht genug empfohlen werden kann,

Der Inhalt zerfällt in fünf Abtheilungen a) Geschichte der Gründung des Vereins, Programm und Statuten, Mitgliederverzeichniss und Finanzlage, Vorträge in den Vereinssitzungen gehalten, b) Wasserversorgung, c) Städtereinigungswesen, d) Canalisation, e) Mortalitäts-Statistik der Stadt Hannover und des Vororts Linden.

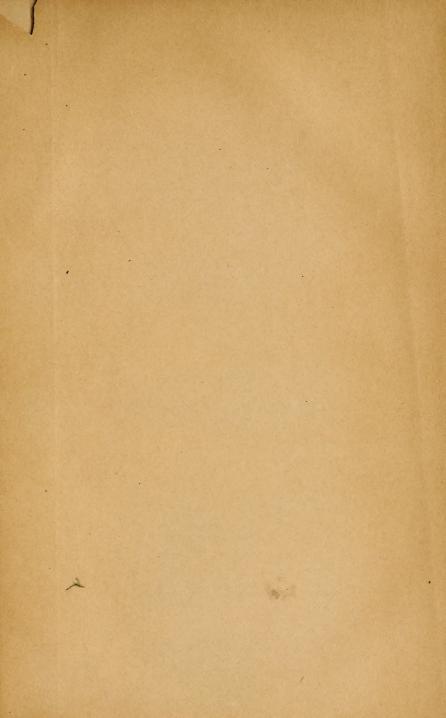
Jena.

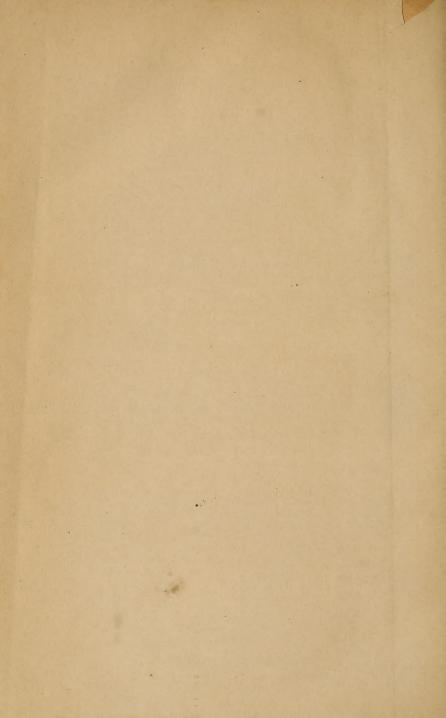
Dr. E. Geissler.

Element und Atomgewicht. Hülfstabellen, zur Kenntniss des Atomgewichtes, des chemischen Werthes und Verhaltens der Elemente von Dr. E. Reichardt, Professor in Jena. Halle, Verlag der Buchhandlung des Waisenhauses 1876. Octav, Seiten 19 (0,60 Rmk.).

Dr. Hermann Hager sagt hierüber in der Pharmaceutischen Centralhalle, 1876, No. 19:

Vorliegende Tabellen wird der Anfänger in der Chemie mit Dank gegen den Verfasser in die Hand und in den Gebrauch nehmen, denn er findet darin bei leichter Uebersicht und willkommener Nebeneinanderstellung dasjenige, was er täglich gebraucht und auch dem Gedächtniss anheimgeben muss, wenn er mit Umsicht und Nutzen chemische Arbeiten vornehmen will. Des häufigen Gebrauches wegen hat die Verlagshandlung ein starkes Papier und einen splendiden Satz verwendet.





New York Botanical Garden Library
3 5185 00274 5741





